

**Eine UV-cw-Laser-Langwegabsorptionsmethode
zur Untersuchung von Reaktionen
des OH-Radikals**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Andreas Wahner

aus Solingen

Bochum, 5. April 1984





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Eine UV-cw-Laser-Langwegabsorptionsmethode
zur Untersuchung von Reaktionen
des OH-Radikals

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt der Abteilung für Chemie

der Ruhr-Universität Bochum

von

Andreas Wahner

aus Solingen

Bochum, 5. April 1984

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch danke ich für die anregenden und wertvollen Diskussionen und seine großzügige Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. F. Stuhl bin ich für sein stetes Interesse und für seine die Arbeit fördernden Hinweise dankbar.

Bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I bedanke ich mich für tatkräftige und ideenreiche Hilfestellung, insbesondere bei den Herren H. W. Zwingmann und V. Horstmeier.

Mein Dank gilt im besonderen auch den Meistern und Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt, der Glasbläserei, der Schreinerei, der Schlosserei und der Elektronikwerkstatt. Die schnelle und fachmännische Anfertigung der vielfältigen und speziellen, zum Aufbau der Apparatur notwendigen Teile ermöglichte das Gelingen dieser Arbeit.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (EMFT) danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

1.	Einleitung	1
2.	Versuchsanordnung zur zeitaufgelösten UV-Longwegabsorption	3
2.1.	Cw-Lasersystem zur Erzeugung schmalbandiger, kollinear er 308 nm Strahlung	3
2.2.	Wellenlängenbestimmung des UV-Laserlichtes	9
2.3.	Langwegabsorptionszelle	14
2.3.1.	Optische Anordnung der Reflexionsspiegel	17
2.3.2.	Bestimmung der Absorptionseweglänge	22
2.3.3.	Reflektivität bei 308 nm	26
2.3.4.	Optische Anordnung der Photolysestrahlaufweitung	26
2.4.	Detektion des Absorptionssignals	28
2.5.	Gasdosiersystem	30
2.6.	Gase und Chemikalien	32
3.	Erzeugungsprozesse der OH-Radikale	34
3.1.	Photolyse von H_2O bei 193 nm	34
3.2.	Photolyse von H_2O_2 bei 248 nm	35
4.	Versuchsauswertung der Absorptionsemessungen	37
4.1.	Theorie der Absorptionsemessung	37
4.2.	Absorptionslinienbreite	41
4.3.	Auswertung des zeitaufgelösten Absorptionssignals	44
5.	Meßergebnisse der untersuchten Reaktionen	49
5.1.	$OH + H_2$	50
5.2.	$OH + H_2O_2$	54
5.3.	$OH + C_6H_6$	56
5.4.	$OH + CO$	59
5.5.	$OH + C_2H_2$	64
5.5.1.	Reaktionsmodell in N_2 und in N_2 mit O_2 -Zusatz	72
5.5.2.	Anpassung an die Meßergebnisse	74
6.	Diskussion und Literaturvergleich der untersuchten Reaktionen des OH-Radikals	85
6.1.	Wasserstoff	85
6.2.	Wasserstoffperoxid	87
6.3.	Benzol	88
6.4.	Kohlenmonoxid	90

6.5.	Acetylen	94
7.	Zusammenfassung	101
8.	Literaturverzeichnis	104
9.	Anhang	110
9.A1.	Matrizen der Spiegelanordnung	110
9.A2.	Differenzverstärkerschaltung	114
9.A3.	Berechnung der Reaktandenkonzentration	115
9.A4.	Programm zur Meßwerterfassung und Auswertung	116

1. Einleitung

Bei den abiotischen Umsetzungen von Chemikalien in der Umwelt tragen Reaktionen des OH-Radikals in der Troposphäre zu einem überwiegenden Maß bei^{1,2}. OH-Radikale sind wichtige Träger von Kettenreaktionen bei Verbrennungsprozessen, die zu Oxidationsprodukten der Kohlenwasserstoffe führen³. Daher ist es sowohl für die ökotoxikologische Bewertung von Umweltchemikalien, als auch zum Verständnis komplexer, chemischer Reaktionsabläufe wichtig, die Reaktivitäten der chemischen Verbindungen gegenüber OH-Radikalen unter den wirklichen Reaktionsbedingungen zu kennen. Besonders bei Additionsreaktionen von OH-Radikalen an kleinere Moleküle wirkt sich die Veränderung des Gesamtdruckes auf die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante aus. Der Zusatz von Sauerstoff (Reaktionsablauf in Luft) kann durch Folgereaktionen mit gebildeten Adduktradikalen die Verbrauchsbilanz der OH-Radikale in komplexen Reaktionsmechanismen verändern.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, eine Apparatur zu entwickeln und zu erproben, die es erlaubt, die Reaktionen von OH-Radikalen unter troposphärischen Bedingungen (1 atm Luft, normale Feuchte) zeitlich aufgelöst zu verfolgen. Zum Nachweis der OH-Radikale wird die UV-cw-Laser-Langwegabsorptionsmethode benutzt. Im Gegensatz zur Resonanzfluoreszenzmethode als Nachweis der OH-Radikale hat das hier angewandte Verfahren den Vorteil, daß Löschprozesse des elektronisch angeregten OH-Radikals durch hohe (1 atm) Inertgasdrücke (N_2 , Ar, H_2O) und Rayleigh-Streuung keine Rolle für die Signalintensität spielen⁴. Allein die Druckverbreiterung der Absorptionslinie (bei 1 atm ca. ein Faktor 2,5) vermindert die Empfindlichkeit der Absorption. Durch Verwendung einer (gegenüber der Linienbreite einer Rotationslinie des elektronischen Übergangs $OH(A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi)$) sehr schmalbandigen Laserstrahlung ergibt sich eine größere Empfindlichkeit dieses Absorptionsnachweises im Vergleich zur Resonanzabsorptionsmethode. Es wird eine niedrige Nachweisgrenze von ca. $1 \cdot 10^7$ OH/cm³ abgestrebt, da bei diesen OH-Konzentrationen der störende Einfluß von Radikal-Radikalreaktionen im beobachteten Zeitbereich von bis zu 1 s ausgeschlossen werden kann. Gleichzeitig soll der Konzentrationsverlauf der OH-Radikale über 2 - 3 Größenordnungen zur genauen Bestimmung der Lebensdauer der OH-Radikale verfolgt werden können.

Zur gepulsten Erzeugung von OH-Radikalen durch Photolyse von H_2O oder H_2O_2 wird ein Excimerlaser eingesetzt (ArF-Laser, 193 nm oder KrF-Laser,

248 nm). Durch die Vorteile der Schmalbandigkeit und Wellenlängenvariabilität des Photolyselichtes können die Photolyse der Reaktanden und damit Reaktionen von OH-Radikalen mit den Photolyseprodukten vermieden werden. Ein weiterer Vorteil gegenüber UV-Hochspannungsentladungslampen ist die Kollinearität des Photolyselichtes, die bei Verwendung einer geeigneten Optik die gleichmäßige Ausleuchtung des Reaktionsvolumens ermöglicht.

Mit der in dieser Arbeit aufgebauten Apparatur werden neben den, im wesentlichen zur Überprüfung der Methode dienenden, Reaktionen $\text{OH} + \text{H}_2$, $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ eingehende Untersuchungen der Reaktionen $\text{OH} + \text{CO}$ und $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$ durchgeführt.

Die Reaktion $\text{OH} + \text{CO}$ ist von großer Bedeutung für die Chemie in der Troposphäre. Das aus biologischen Prozessen stammende Methan wird in der Troposphäre durch OH-Radikale oxidiert und bildet CO. Eine weitere CO-Quelle sind Verbrennungsprozesse (z.B. Motoren, Waldrodungen durch Abbrennen usw.). Die Reaktion $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ oxidiert das CO zu CO_2 und erzeugt ein H-Atom, welches wiederum für einen Bildungsprozeß von Ozon notwendig ist⁵. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{OH} + \text{CO}$ ist von großer Bedeutung für die OH-Radikalkonzentration in der Troposphäre⁶. Die Druckabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstante wurde bisher in Luft nicht absolut gemessen, jedoch existieren Untersuchungen der Druckabhängigkeit in anderen Inertgasen^{7-13, 15-20}.

Die Reaktion $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$ ist für das Verständnis der Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen, für das Modellieren der Reaktionsabläufe in Acetylen-Flammen und für die Rußbildung in Kohlenwasserstoff-Flammen von wesentlicher Bedeutung²¹. Es liegen einige Messungen der Geschwindigkeitskonstanten vor^{13, 14, 22-30}, aber nur wenige über die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten^{14, 28, 30, 31}. Eine neuere Arbeit von Schmidt et al.¹⁴ zeigt, daß der Reaktionsablauf von OH-Radikalen mit Acetylen durch Sauerstoffzusatz beeinflusst werden kann. Aufgrund des empfindlichen OH-Nachweises in dieser Arbeit ist es möglich, Einblick in den Reaktionsmechanismus bei C_2H_2 , OH, N_2 , O_2 - Gemischen zu erhalten. Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert werden, wird im nächsten Abschnitt die neu konstruierte und aufgebaute Apparatur im einzelnen beschrieben.

2. Versuchsanordnung zur zeitaufgelösten UV-Langwegabsorption

Das Prinzip der Versuchsanordnung ist die gepulste Erzeugung von OH-Radikalen durch Excimerlaserphotolyse von H_2O oder H_2O_2 und der Nachweis der OH-Radikale durch zeitaufgelöste Langwegabsorption auf dem elektronischen Übergang ($\text{OH } A^2\Sigma^+ \longleftrightarrow X^2\Pi$) bei 308 nm. Es wird bei langsam strömendem Reaktandengemisch gemessen.

Die schematische Anordnung ist in Abbildung 1 dargestellt. Der Versuchsaufbau gliedert sich in fünf Teile: Die Erzeugung des OH-Nachweislichtes, die Fluoreszenzmessung zur Bestimmung der exakten Wellenlänge, die Langwegabsorptionszelle, den Excimerlaser zur Erzeugung der OH-Radikale und die Photodioden- und Differenzverstärkeranordnung zum Nachweis der Absorption. Die Auswertung des zeitaufgelösten Differenzsignals geschieht mittels eines digitalen Speicheroszillographen mit angeschlossenen Rechner.

2.1. Cw-Lasersystem zur Erzeugung schmalbandiger, kollinear 308 nm Strahlung

Der apparative Teil zur Erzeugung des Laserlichtes (308 nm) zum Nachweis der OH-Radikale ist im oberen Teil der Abbildung 1 dargestellt. Er besteht aus einem Ring-Farbstofflaser mit aktiver Wellenlängenstabilisierung und externer Frequenzverdoppelung durch einen doppeltbrechenden Kristall. Der Ring-Farbstofflaser wird von einem kontinuierlich strahlenden ("cw") Argon-Ionenlaser gepumpt.

Der cw-Argon-Ionenlaser (Spectra Physics, Modell 171-07 mit Netzgerät Modell 270, 12 W multi line) gehört zum Typ der Edelgas-Ionen-Laser. Der Anregungsmechanismus zur Erzeugung der Inversionspopulation wird hauptsächlich durch zweistufige Elektronenstoßanregung in einer elektrischen Gasentladung vollzogen³², entweder Zweistufenanregung über metastabile Zustände Ar' bzw. $(\text{Ar}^+)'$



oder Zweistufenanregung über den Ionengrundzustand

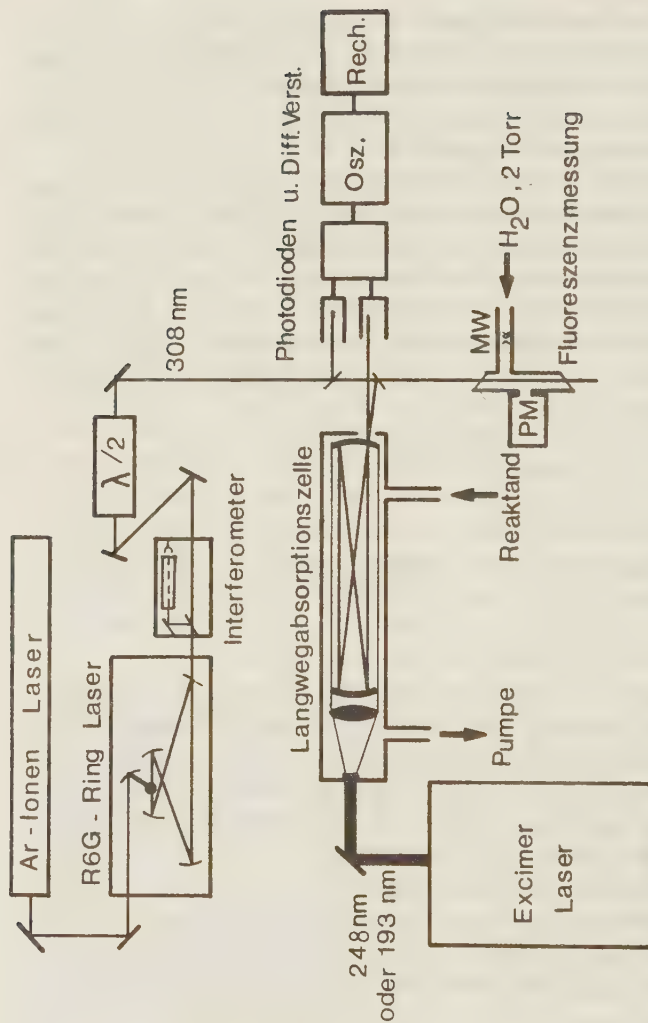


Abb. 1: Schematische Versuchsanordnung mit Lasersystem zur Erzeugung der 308 nm Strahlung; Ar-Ionenlaser gepumpter Ringfarbstofflaser mit externer Frequenzverdopplung; Fluoreszenzmessung zur Bestimmung der exakten Wellenlänge; Langwegabsorptionszelle; Excimerlaser zur photolytischen Erzeugung der OH-Radikale; Photodioden- und Differenzverstärkeranordnung mit angeschlossenen Oszillographen (Osz.) und Rechner (Rech.).



Da sowohl Elektronendichte als auch Ionendichte linear mit dem Strom der Gasentladung ansteigen, zeigt sich eine quadratische Abhängigkeit der Laserausgangsleistung von dem Entladungsstrom bei höheren Entladungsströmen. Die bedeutendsten Linien des Ar-Ionenlasers liegen im violetten, blauen und grünen Spektralbereich und entsprechen den Übergängen zwischen den Termen $4p$ und $(4s^2P)$. Letztere sind durch UV-Resonanzübergänge mit dem Grundterm des Ions verbunden (Abb. 2)³³. Sie haben mit $2 \cdot 10^{-9}$ s eine ca. fünfmal kürzere Lebensdauer³² als die Ausgangsniveaus, wodurch günstige Voraussetzungen für eine hohe Überbesetzung geschaffen sind. Obwohl alle $4p - 4s$ Übergänge durch gemeinsame Ober- und Unter-niveaus gekoppelt sind, oszilliert der Ar-Ionenlaser auf allen aufgeführten Wellenlängen simultan (Abb. 2). In diesem Betriebsmodus wird der Laser zum optischen Pumpen des Ring-Farbstofflasers verwendet³⁴. Die Gesamtintensität verteilt sich mit etwa 50% auf 488 nm, 30% auf 514,5 nm, 10% auf 476,5 nm und 10% auf alle übrigen Linien³².

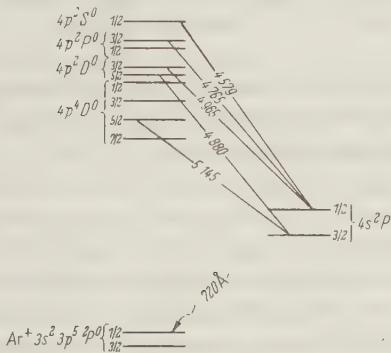


Abb.2 : Termschema des Ar^{+} -Lasers.

Der vom Ar-Ionenlaser optisch gepumpte Farbstoff-Ringlaser (Spectra Physics, Modell 380D-01) mit Referenzinterferometersystem (Spectra Physics, Modell 388) erlaubt als Farbstofflaser die Erzeugung kontinuierlich durchstimmbarer, kohärenter Strahlung. Mit Rhodamin 6G (R6G) als Farbstoff überdeckt er einen Bereich von 565 nm bis 630 nm. Diese kontinuierliche Durchstimbarkeit ist wesentlich für die Erzeugung von kohärentem Licht bei exakt der Wellenlänge eines Rotationsniveaus des elektronischen Übergangs von OH ($A^2\Sigma^+ \longleftrightarrow X^2\Pi$). Als Ringfarbstofflaser mit

aktiver Frequenzstabilisierung (single mode Betrieb) ermöglicht er die Erzeugung sehr schmalbandiger kohärenter Strahlung hoher Intensität. Diese Eigenschaft ist vorteilhaft für die Effektivität der Frequenzverdopplung (siehe unten) und für die Empfindlichkeit der Absorptionsmessungen, da das zu absorbierende Licht schmalbandiger ist als die Linienbreite der Absorptionslinie des OH-Radikals.

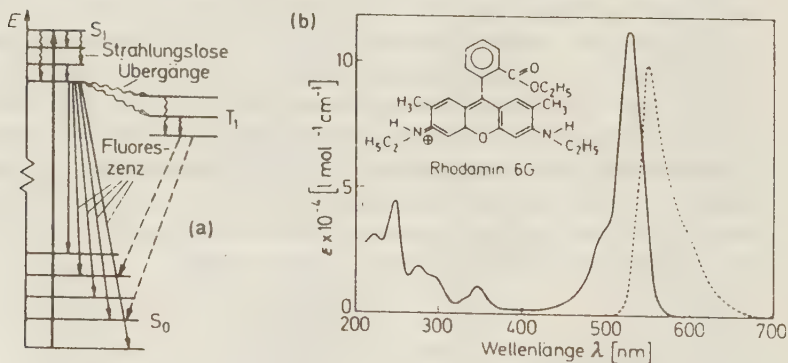


Abb.3a : Vereinfacht dargestelltes Termschema eines Farbstoffmoleküls³⁵.

3b : Struktur und Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) von Rhodamin 6G; Fluoreszenzspektrum (gestrichelte Linie).

Das Grundprinzip des Farbstofflasers läßt sich anhand eines vereinfachten Termschemas (Abb. 3a) skizzieren³⁵ :

Durch Absorption des Ar-Ionenlaserlichtes (hauptsächlich 488 nm und 514 nm) werden die in Äthylenglykol gelösten Moleküle Rhodamin 6G von thermisch besetzten Rotations-Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes S_0 in höhere Schwingungsniveaus des ersten angeregten Singulett-Zustandes S_1 gebracht. Durch inelastische Stöße mit dem Lösungsmittel relaxieren sie in Pikosekunden strahlungslos in das Schwingungsniveau $v=0$ von S_1 . Nun kann entweder durch spontane Emission ein Übergang in die verschiedenen Rotationsschwingungsniveaus von S_0 oder ein strahlungsloser Übergang in den tieferliegenden Triplett-Zustand T_1 (intersystem crossing) stattfinden. Die Besetzungsinversion wird zwischen dem Niveau $v=0$ von S_1 und höheren, thermisch kaum besetzten Rotationsschwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand S_0 gebildet. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit dem Lösungsmittel wird

erstens das untere Niveau schnell entvölkert und zweitens die einzelnen Rotationsschwingungsniveaus derart verbreitert, daß statt einzelner Fluoreszenzlinien ein breites, kontinuierliches Fluoreszenzspektrum entsteht (siehe Abb. 3b, gestrichelte Linie).

Der Betrieb des Lasers auf einer einzelnen Resonatormode wird durch wellenlängenselektierende optische Elemente in dem Resonator des Ringlasers erreicht. Sie müssen insgesamt die Bandbreite soweit einengen, daß nur auf einer Resonatormode (Modenabstand 200 MHz) genügend Verstärkung zum Lasen vorhanden ist. Dazu werden in diesem Spectra Physics Ringlaser ein 3-Platten Birefringent Filter, ein dünnes Etalon (FSR (freier Spektralbereich) = 900 GHz, F (Finesse) = 1) und ein durchstimmbares Etalon (FSR = 75 GHz, F = 2) eingesetzt. Eine weitere Einengung der Bandbreite des Laserlichtes wird durch einen beweglichen Resonatorspiegel (befestigt auf einem Piezokristall) erreicht, der durch eine elektronische Regelung (Lock Loop) und der externen Frequenzstabilisierungseinheit (Spektra Physics, Modell 388), bestehend aus einem "Slave Interferometer" (FSR = 10 GHz, F = 3) und einem "Referenzinterferometer" (FSR = 500 MHz, F = 3), gesteuert wird. Durch minimale Veränderung der Resonatorlänge (maximale Zeitkonstante des Piezokristalls ca. 10 kHz) wird die Bandbreite des Laserlichtes bis auf 500 kHz bei 616 nm begrenzt. Dies entspricht einer Linienbreite von $6,3 \cdot 10^{-7}$ nm des Laserlichtes des Farbstoffringlasers. Der Vorteil des optisch ringförmigen Farbstofflasers gegenüber den Farbstofflasern mit linearem Resonatoraufbau zeigt sich in der Schmalbandigkeit des Laserlichtes. Im Ringresonator bildet sich keine stehende Welle (sie würde den "single mode-Betrieb" durch gleichzeitiges Anschwingen mehrerer Resonatormoden (verursacht durch "spatial holeburning") wesentlich erschweren), sondern es bildet sich eine im Ringresonator laufende Welle, die die gesamte Dicke des Farbstoffstrahls als lasendes Medium in ihrer Verstärkerwirkung optimal ausnutzt. Die Umlaufrichtung des Lichtes im Ringresonator wird durch den Einsatz eines "unidirectional device", bestehend aus einem Faraday-Polarisationsdreher und einer doppeltbrechenden Quarzplatte, unter Ausnutzung der Polarisationsrichtung des Laserlichtes bestimmt.

Zur Erzeugung von kollinearem 308 nm Licht wird das Laserlicht des Farbstoffringlasers (616 nm) in einen anisotropen, doppeltbrechenden Kristall mit nichtlinearer Polarisierbarkeit ($P = aE + bE^2 + \dots$) fokussiert (Kristall: LiIO_4 , 10 mm lang, eingebaut in Spectra Physics Modell 390). Zur optimalen Ausnutzung des Strahlprofils (616 nm Laserlicht) wird der Frequenzverdoppler 80 cm hinter dem Ringlaserausgang

aufgestellt. Zur besseren Justagemöglichkeit wird der Strahl zweimal mit Planspiegeln umgelenkt. Die Phasenanpassung der Grundwelle (616 nm) und der ersten Harmonischen (308 nm) geschieht durch Winkelanpassung der Kristallebenen bezüglich der Einstrahlrichtung der Grundwelle. Aufgrund der Geometrie des Frequenzverdopplers kann ein Bereich von ca. 302 nm bis 310 nm als Harmonische bei jeweils doppelter Wellenlänge der Grundwelle erzeugt werden.

Da die Intensität des frequenzverdoppelten Anteils proportional zu E^4 , also zum Quadrat der einfallenden Intensität ist, muß die Leistungsdichte der Grundwelle groß sein, da zudem die Effizienz der Verdopplung 1 Promille bei 1 mW 616 nm beträgt. Deshalb wird die Grundwelle in den Kristall fokussiert. Intensitätsschwankungen der Grundwelle werden aufgrund des quadratischen Zusammenhangs zwischen der UV-Ausgangsintensität und der Eingangsintensität um einen Faktor zwei erhöht.

Für die Durchführung der Absorptionsmessungen mit diesem Lasersystem werden große Anforderungen hinsichtlich der Intensität im UV (308 nm, 1 mW), der Amplitudenstabilität (Schwankungen kleiner 1%) und der Frequenzstabilität (Linienbreite kleiner als 1 MHz, Modensprünge weniger als 1 /Stunde) gestellt. Die Anforderungen an die Intensität und Amplitudenstabilität können nur erfüllt werden, wenn der Strahl des Pumplichtes (Ar-Ionenlaser) optimal, d.h. mit möglichst kleinem Durchmesser, in den Farbstoffstrahl des Ringlasers fokussiert werden kann. Dafür ist der Betrieb des Argon-Ionenlasers im TEM₀₀-Mode (Gauß-förmige Intensitätsverteilung im Strahlquerschnitt) unerlässlich. Auch die Intensität des Strahlprofils des Ringlaserlichtes sollte zur effizienten Verdopplung Gauß-förmig verteilt sein. Ein Nachteil der externen Verdopplung ist der durch das Fokussieren in den schräg zur optischen Achse liegenden Verdopplerkristall entstehende Astigmatismus, der sich im Fernfeld des frequenzverdoppelten Laserlichtes durch ein strichförmiges Strahlprofil bemerkbar macht. Eine Erhöhung der Ausgangsleistung des Ringfarbstofflasers bei 616 nm wurde durch Verwendung eines speziellen Auskopelspiegels mit zu längeren Wellenlängen hin verschobenem Transmissionsprofil (M4 : Spectra Physics G0072-003) erreicht. Den Anforderungen an die Frequenzstabilität und die Amplitudenstabilität wird man durch schwingungsgedämpfte Aufstellung des gesamten Lasersystems, staubfreie Luft und optimale Justage der optischen Elemente gerecht. Das System ist auf einer 700 kg schweren Betonplatte, die zur Schwingungsdämpfung auf Styropor gelagert ist, aufgebaut und wird ständig mittels einer Laminar-Flow-Box (G. Froebel, Modell 2002) mit staubfreier Luft umspült.

Die Tabelle 1 stellt die über die Betriebsdauer hinweg durchschnittlich erzielten Leistungsdaten des cw-Lasersystems zur Erzeugung schmalbandiger, kollinearer 308 nm Strahlung zusammen.

Tabelle 1: Leistungsdaten des UV-cw-Lasersystems

Strom über Plasmrohr	30 A
Intensität* des Ar-Laser, alle Linien, TEM ₀₀	10 W
Intensität* des Ringfarbstofflasers, 616 nm (R6G in Äthylenglykol)	1 W
Linienbreite** bei 616 nm	500 kHz
Intensitätsschwankungen*** bei 616 nm	0,5 %
Intensität* bei 308 nm	1 mW
Intensitätsschwankungen*** bei 308 nm	1 %

* gemessen mit laser presion corp., RL-3610 Laser Power Meter, RkP-360 Probe

** gemessen mit Referenzinterferometer Spectra Physics Modell 388, geeicht

*** gemessen mit Photodiode UDT, PIN 5UV, Zeitkonstante ca. 1 µs

2.2. Wellenlängenbestimmung des UV-Laserlichtes

Zum Auffinden der Rotationslinie $Q_1(2)$ des elektronischen Übergangs $\text{OH}(A^2\Sigma^+ \longleftrightarrow X^2\Pi)$ ist die Bestimmung der exakten Wellenlänge des UV-Laserlichtes notwendig. Die Abbildungen 4a und 5 zeigen die schematische Anordnung der verwendeten Geräte. Zunächst wird eine grobe Bestimmung der Wellenlänge (Abb. 4a) mittels eines Monochromators M (H20, Jobin Yvon, Spalt 0,05 mm, Auflösung 0,1 nm) bei der Wellenlänge des unverdoppelten Laserlichtes (616 nm) erzielt. Dazu wird ein Teil der für die Verdopplung nicht benutzten Intensität der Grundwelle mittels eines Strahlteilers ST (Suprasil, 1 mm dick) ausgekoppelt. Das den Monochromator verlassende Licht wird mit einer Photodiode Pd1 (United Detector Technologies, Pin5D) registriert und das Signal durch ein Voltmeter V angezeigt. Die Signale zweier Interferometer (I1, Spectra Physics Modell

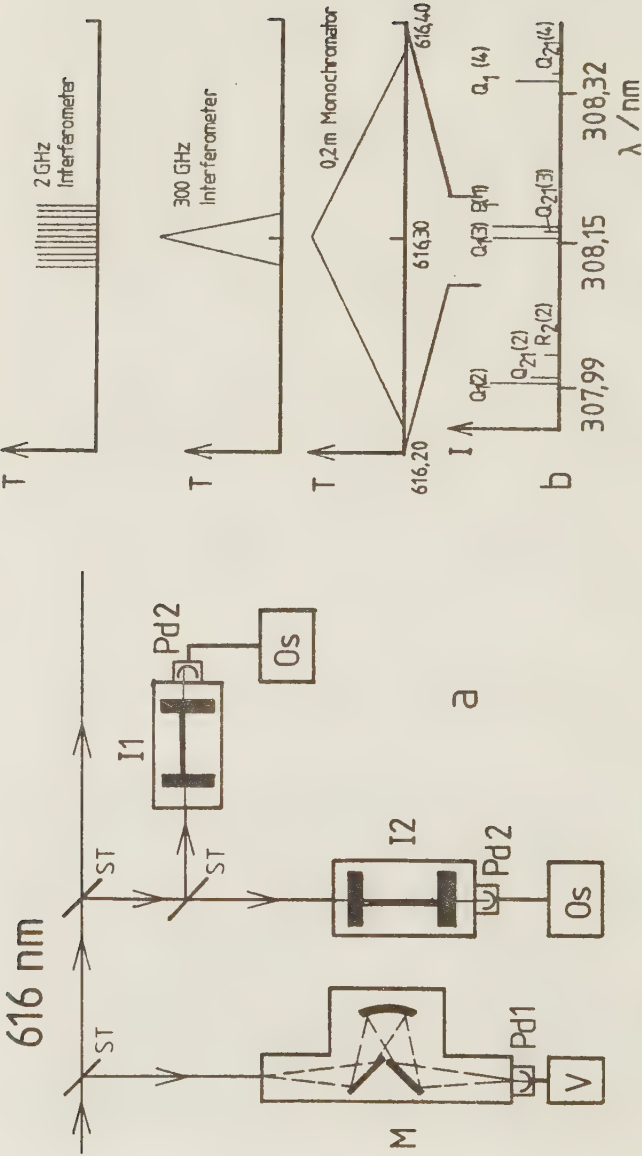


Abb. 4a: Schematische Anordnung zur Bestimmung der Wellenlänge des Laserlichtes bei 616 nm. ST: Strahlteiler; M: 0,2m Monochromator; Pd1: Pin5D-Photodiode; V: Voltmeter; I1: 300 GHz-Interferometer; I2: 20GHz-Interferometer; Pd2: Spectra Physics Photodioden; Os: Oszillograph.

4b: Signale der in a dargestellten Apparatur: Die oberen drei Kurven werden erzeugt von: dem 2 GHz-Interferometer (scannender Betrieb), 300 GHz-Interferometer (scannender Betrieb) und dem Monochromator bei 616 nm. Unterste Darstellung: schematisches, gestauchtes Strichspektrum³⁷ von OH bei 308 nm.

410-05, FSR 300 GHz, Finesse 50; I2, Spectra Physics Modell 470-03, FSR 2 GHz, Finesse 150; jeweils mit Detektor Pd2, Spectra Physics Modell 471), deren Steuerung und Temperaturstabilisierung (I1) durch ein zum Spectra Physics Modell 476 baugleiches Gerät geschieht, werden auf Oszilloskopen Os (Hameg HM 203-4) angezeigt.

Mittels dieser Anordnung erhält man die in Abbildung 4b in den oberen drei Kurven dargestellten Informationen. Hier ist die Abhängigkeit der Transmission gegen die Wellenlängeneinstellung der jeweiligen optischen Komponente (Monochromator, 300 GHz und 2 GHz Interferometer) aufgetragen. Durch die relative Lage der einzelnen Peaks zueinander kann die Wellenlänge bei 616 nm auf 2 GHz genau bestimmt werden. Im unteren Teil der Abbildung 4b ist das Strichspektrum von OH bei 308 nm dargestellt³⁶. Der gespreizt abgebildete Wellenlängenbereich der drei oberen Kurven umfaßt nur einen Bereich von 308,1 nm bis 308,2 nm bei verdoppelter Wellenlänge. Aus der Darstellung wird ersichtlich, daß eine Auflösung von 2 GHz bei 616 nm (entsprechend einer Auflösung von 4 GHz bei 308 nm) zum Auffinden der gewünschten OH-Linie ausreicht. Diese in Abbildung 4a dargestellte Anordnung ermöglicht außerdem das schnelle, reproduzierbare Wiederauffinden der benutzten OH-Absorptionslinie z.B. nach Modensprüngen des Ringlasers (Verschiebung um 150 GHz bei 308 nm) oder bei Nachjustage des Ringlasers.

Zum Abstimmen der Wellenlänge des frequenzverdoppelten Laserlichtes auf die Mitte der Absorptionlinie des OH-Radikals wird das Fluoreszenzsignal selbst verwendet. In Abbildung 5 ist dieser Teil der Apparatur schematisch dargestellt. Ein Bruchteil (ca. 0,2 %) des Laserlichtes bei 308 nm wird mittels eines Strahlteilers ST (Suprasil, 1 mm dick) ausgekoppelt und durch ein 27 cm langes Glasrohr (Durchmesser 2 cm) gelenkt. Über drei kleine Lichtfallen und zwei rechte Winkel aus Glas zur Unterdrückung des Streulichtes ist das Glasrohr mit einer Mikrowellenentladung MW (Bosch, Radarmed) und einem Wasservorrat verbunden. Mit einer angeschlossenen Pumpe (Leybold S2A) wird ein Druck von ca. 2 mbar H_2O eingestellt. Bei brennender Mikrowellenentladung werden kontinuierlich OH-Radikale erzeugt. Mittels eines Photomultipliers (1P28) kann, gefiltert durch ein 5 mm dickes Farbglasfilter F (UG11, Schott), das Fluoreszenzsignal von OH rechtwinklig zum Laserstrahl aufgenommen werden (El: Elektrometerverstärker; S: Schreiber, Abimed). Eine in den Laserstrahlengang hinter dem Glasrohr angebrachte Photodiode Pd3 (United Detector Technologies, UV50) mit Farbglasfilter F (UG11, 5 mm, Schott) detektiert das Absorptionssignal.

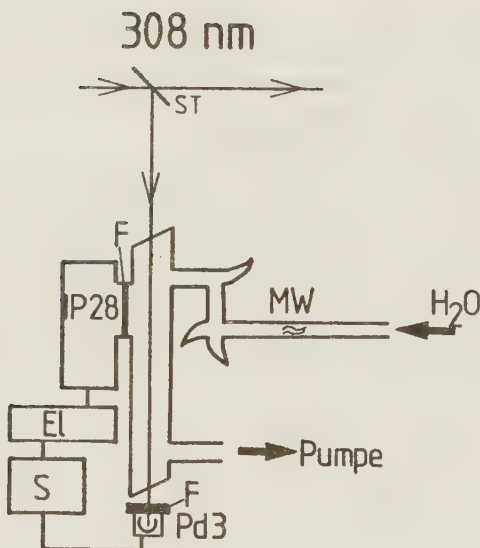


Abb. 5: Schematische Darstellung des Aufbaues zur Fluoreszenzmessung von OH. Die Fluoreszenzzelle besteht aus Glas. ST: Strahlteiler (Quarzplatte); MW: Mikrowellenentladung; F: Farbglasfilter UG11, 5 mm; P28: Photomultiplier 1P28; EL: Elektrometerverstärker; S: Schreiber; Pd3: Photodiode UV50.

Wird die Wellenlänge des Ringlasers elektronisch durchgestimmt (50 GHz bei 616 nm, entsprechend 100 GHz = 0,03 nm bei 308 nm sind maximal möglich), können die in den Abbildungen 6 und 7 dargestellten Absorptions- und Fluoreszenzlinien aufgezeichnet werden. Im oberen Teil der Abbildung 6 (Skalierung rechte Seite, % Transmission) ist das aufgelöste Absorptionsspektrum dreier Rotationslinien von OH ($A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi$) dargestellt. Da die Linienbreite des Laserstrahls ca. 3000 mal kleiner ist als die Halbwertsbreite der Absorptionslinie, ist die Dopplerbreite richtig wiedergegeben. Die Stoßverbreiterung ist bei diesem Gesamtdruck (2 mbar H₂O) vernachlässigbar (siehe Abschnitt 4.2.). Die Drift der Grundlinie ist hauptsächlich auf die Effizienzverminderung der Verdopplung (die Phasenanpassung des Verdopplerkristalls wurde nicht nachgeführt) zurückzuführen, da zudem keine Differenzmessung der Intensitäten

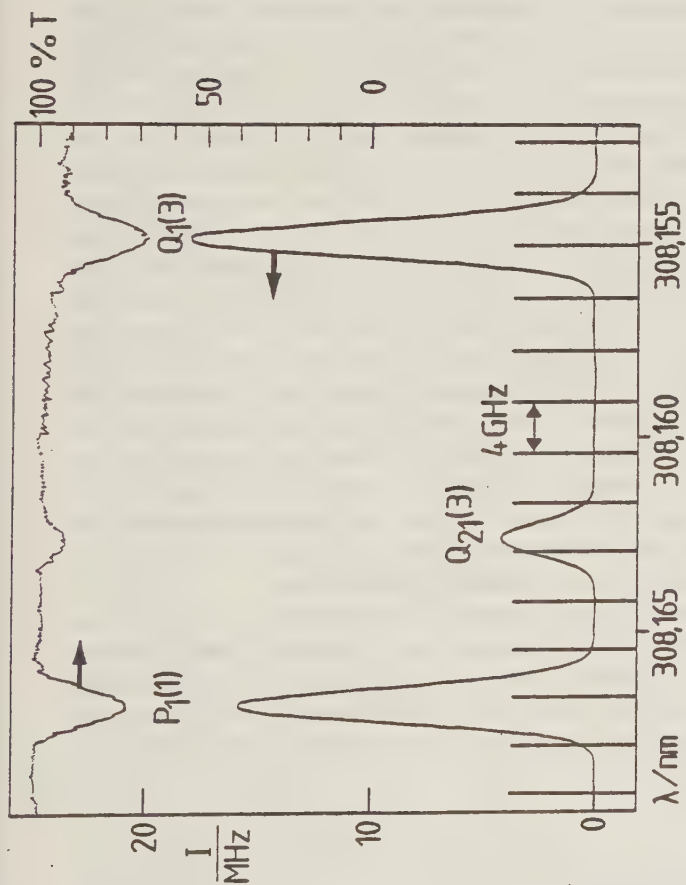


Abb. 6: Absorptionssignal (obere Kurve, Skalierung rechte Seite) und Fluoreszenzsignal (untere Kurve, Skalierung linke Seite) von OH, mit der in Abb. 5 dargestellten Apparatur bei Variation bei Laserwellenlänge gemessen. Senkrechte Striche stellen die Fringe des 2 GHz-Interferometers im nicht-scannenden Betrieb dar. Versuchsbedingungen: Absorptionsweg: 27 cm; Mikrowellenentladung 80 W; ca. 2 mbar H_2O Gesamtdruck.

des Laserlichtes vor und hinter der Absorptionsstrecke vorgenommen wurde. Aus dem Absorptionssignal der $P_1(1)$ -Linie wird eine mittlere OH-Konzentration von $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt (Absorptionsquerschnitt Linienmitte^{36,37}: $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, siehe Abschnitt 4.1.).

Im unteren Teil der Abbildung 6 ist das gleiche Spektrum als Fluoreszenzsignal dargestellt. Die Skalierung der Intensität (linke Seite der Abbildung 6) wird über die Zählrate des Photomultipliers (1P28, HV=720 V) und die Quantenausbeute (ca. 5 % bei 308 nm bei dieser Betriebsspannung) grob abgeschätzt. Die Intensität des Laserlichtes bei 308 nm beträgt ca. 2 μW . Die relative Messung der Wellenlängenabstände der Linien zueinander geschieht mit den gleichzeitig aufgenommenen Peaks des 2 GHz Interferometers (bei 616 nm, nicht-scannender Betrieb). Aus den so ermittelten Abständen der Linien und aus der relativen Intensität kann durch Literaturvergleich^{36,37} mit den OH-Spektrum in diesem Wellenlängenbereich eine exakte Zuordnung und damit absolute Bestimmung der Wellenlänge erzielt werden. Dargestellt sind die $P_1(1)$ -, $Q_{21}(3)$ - und $Q_1(3)$ -Linien der 0,0- Bande des elektronischen OH-Übergangs. Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten ist besser als 5 % bezüglich des Abstandes. Die Abbildung 7 zeigt schematisch das Fluoreszenzsignal der $R_2(2)$, $Q_{21}(2)$ und $Q_1(2)$ Linien. Auch in diesem Fall erfolgte die Zuordnung über die Abstände der Linien im Vergleich zur Literatur^{36,37}. Die Unregelmäßigkeit der Abfolge der Peaks des 2 GHz-Interferometers ist auf den großen, über die Spezifikationen hinausgehenden, elektronisch durchstimmbaren Bereich des Ringlasers zurückzuführen.

Zur zeitaufgelösten Absorptionsmessung von OH wird der Ringlaser auf den höchsten Wert des Fluoreszenzsignals, die Linienmitte der $Q_1(2)$ -Linie abgestimmt. Durch ständige Kontrolle dieses Signals (Schreiber) können Driften der Wellenlänge durch Temperaturschwankungen oder Modensprünge des Ringlasers sofort erkannt und durch Justieren korrigiert werden.

2.3. Langwegabsorptionszelle

Zur Realisierung langer Absorptionswege in relativ kleinen Apparaturen wird häufig eine Faltung des Strahlenganges im selben Volumen benutzt. Die hierbei verwendete Spiegelanordnung ist fast immer die von

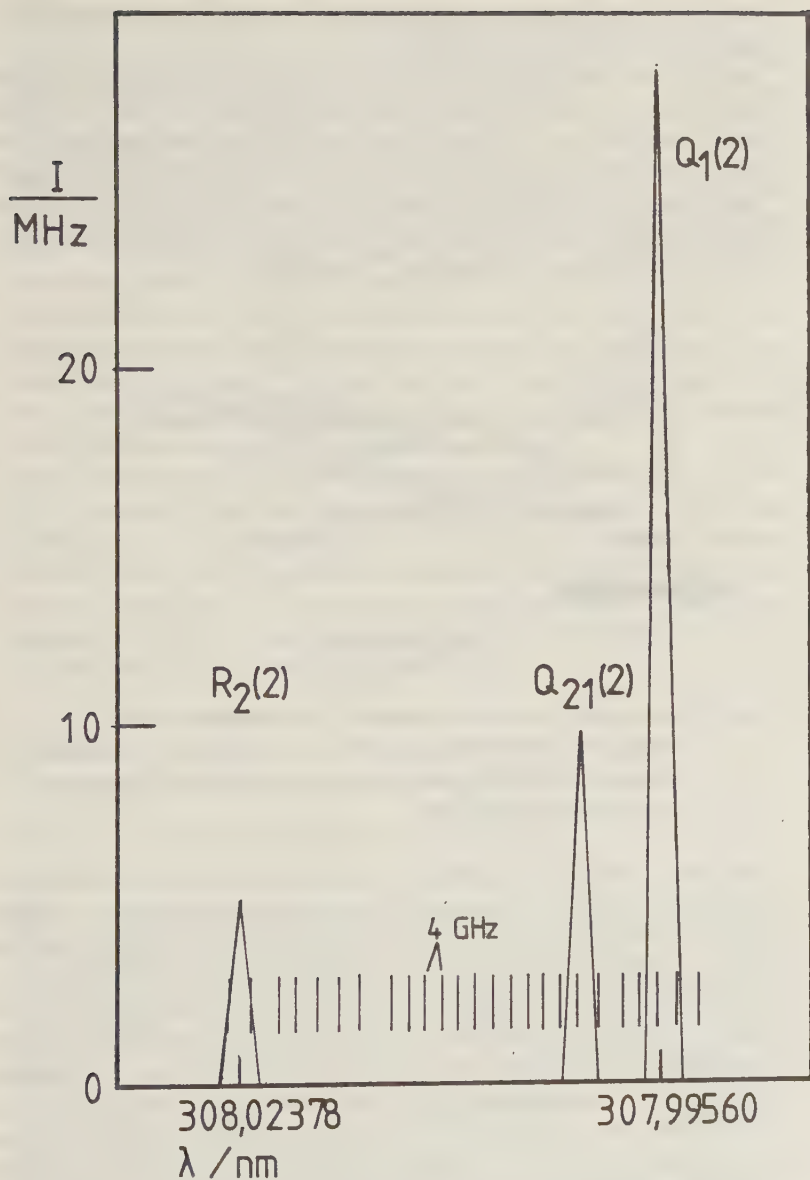


Abb. 7: Fluoreszenzsignal von OH analog zu Abb. 6 unter Ausnutzung des maximal möglichen elektronischen Scanbereiches des Farbstofflasers.

White^{38,39}, die zudem den Vorteil besitzt, auch mit divergenten Lichtbündeln gute Resultate zu liefern⁴⁰.

Speziell für Laserstrahlung, d.h. für stark kollineares Licht kleiner Apertur, eignet sich ein anderer Typ von Langwegzelle, der in dieser Arbeit verwendet wird. Hierbei werden verschiedene Weglängen durch den unterschiedlichen Abstand zweier sich gegenüberstehender Konkavspiegel der Brennweite f eingestellt, wobei der Abstand d kleiner als die vierfache Brennweite gewählt werden kann. Das Prinzip dieser Anordnung wurde von Heriott, Kogelnik und Kompfner⁴¹ beschrieben.

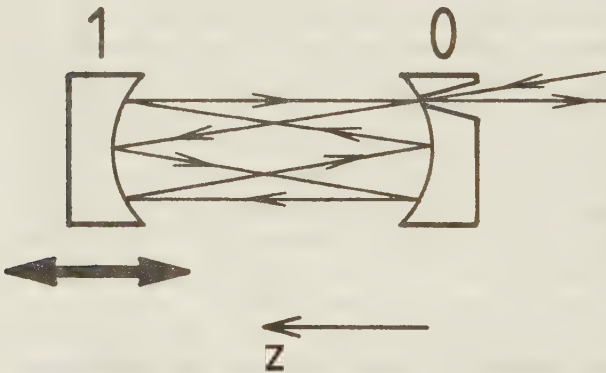


Abb. 8: Prinzipielle Spiegelanordnung in der Langwegzelle mit eingezeichnetem Strahlengang für den Abstand $d=f$. Hohlspiegel 0 mit Loch für den Ein- und Austritt des Strahles. Hohlspiegel 1 in z -Richtung verschiebbar.

Abbildung 8 zeigt den prinzipiellen Aufbau. Der Strahl wird durch ein Loch in dem Spiegel 0 eingekoppelt und verläßt bei geeigneter Justage nach N Durchläufen die Zelle durch dasselbe Loch, jedoch mit anderer Steigung. Die Reflexpunkte auf den Spiegeln liegen auf Ellipsen, in einem Spezialfall auf Kreisen⁴¹. Der Strahl wird immer wieder fokussiert, jedoch an unterschiedlichen Stellen der z -Achse. Optimale Reflexionseigenschaften ergeben sich, wenn die Wellenfront des eintretenden Strahls einer Fundamentalmode dieser Resonatoranordnung entspricht, d.h. die Krümmung der Wellenfront sollte der der Spiegel entsprechen, dann sind Beugungsverluste zu vernachlässigen. Es lassen sich allgemeine Resonanzbedingungen angeben, unter denen der Strahl nach N Durchgängen wieder am Eintrittspunkt auftrifft⁴¹.

Prinzipiell sind zwei verschiedene Möglichkeiten zur Änderung der Weglänge in einer solchen nicht-konfokalen Absorptionszelle denkbar. Bei festem Spiegelabstand kann durch Drehen des Spiegels 1, der in diesem Fall ein Loch zum Austritt des Strahls besitzt, um seine Achse das Austrittsloch an diejenigen Stellen gebracht werden, an denen sich Reflexpunkte befinden. So kann der Absorptionsweg jeweils um ein Vielfaches gleicher Abstände verändert werden. Der Nachteil ist jedoch, daß sich der ausfallende Strahl je nach Weglänge an verschiedenen Stellen befindet. Dieser Umstand erfordert ein jeweiliges Nachjustieren der Detektoranordnung. Die andere Möglichkeit, die in dieser Arbeit verwendet wird, benutzt die Veränderung des Abstandes der Spiegel durch Verschiebung des Spiegels 1 in z-Richtung. Bei diesem Aufbau verändert sich die räumliche Lage und Richtung des ein- und ausfallenden Strahles nicht, wie in Abschnitt 2.3.1. gezeigt wird.

Die Anwendung des Prinzips solcher nicht-konfokaler Langwegzellen wird als Resonator⁴¹ oder zur Messung von Reflektivitäten nahe 1⁴² vorgeschlagen und als Verzögerung und Speicherung von optischen Signalen benutzt^{43,44}. Eine Anwendung zur Messung von Absorptionen im IR-Bereich ist von Altmann et al.⁴⁵ beschrieben. Soweit bekannt, wird diese Art der Absorptionszelle in dieser Arbeit zum erstenmal für kinetische Absorptionmessungen im UV-Bereich eingesetzt.

2.3.1 Optische Anordnung der Reflexionsspiegel

Die quantitative Behandlung der verwendeten nicht-konfokalen Spiegelanordnung geschieht im folgenden mit Hilfe der Matrizenoptik^{32,46,47}. In Abbildung 9 ist das Koordinatensystem in bezug auf die Spiegelanordnung eingezeichnet. Der Ursprung liegt in der Mitte des Spiegels 0. Das Eintrittsloch liegt auf der x-Achse bei x_0 . Der Abstand d bezeichnet den Abstand der Spiegel in Höhe des Eintrittsloches. Es werden nur Abstände der Spiegel im Bereich $f < d < 2f$ betrachtet, wobei f die Brennweite sphärischer Hohlspiegel kennzeichnet.

Zur Beschreibung des Strahlortes und der Strahlage bezüglich des in Abbildung 9 eingezeichneten Koordinatensystems werden die Koordinaten (x_n, y_n) der Reflexpunkte auf den Spiegeloberflächen und die Steigung des

Strahles (x'_n, y'_n) nach dem n-ten Durchlauf des Strahles durch die Zelle benutzt.

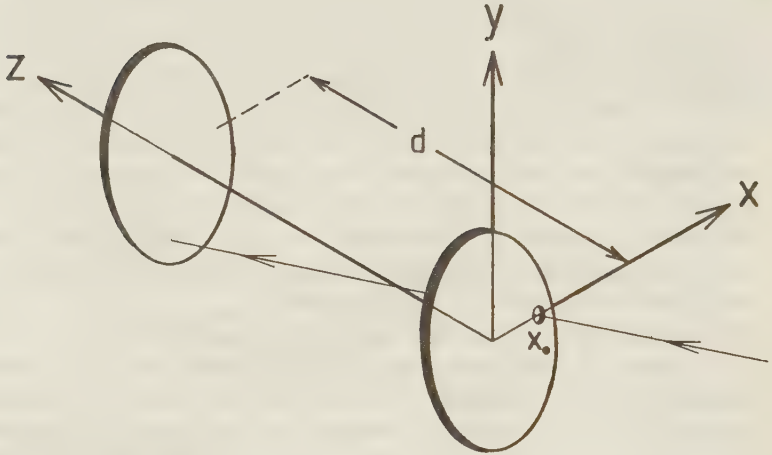


Abb. 9: Lage des Koordinatensystems bezüglich der Spiegelanordnung. Abstand d wird in z -Richtung gemessen. Strahleintritt bei x_0 und erster Auftreffpunkt, wenn $d=2f$ eingestellt ist, bei $(0, -x_0, d)$ in (x, y, z) -Koordinaten.

Die Veränderung des Strahlortes und der Strahllage bei jedem Durchlauf des Strahles durch die Zelle wird mit der Matrix $\underline{A}_1$, die das Produkt einer Translationsmatrix mit einer Reflexionsmatrix darstellt, beschrieben:

$$\underline{A}_1 = \begin{pmatrix} 1 & d \\ -1/f & 1 - d/f \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 1}$$

Für den in die Zelle bei (x_0, y_0) einfallenden Strahl mit der Steigung (x'_0, y'_0) gilt nach einem Durchlauf:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x'_1 \end{pmatrix} = \underline{A}_1 \begin{pmatrix} x_0 \\ x'_0 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} y_1 \\ y'_1 \end{pmatrix} = \underline{A}_1 \begin{pmatrix} y_0 \\ y'_0 \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 2}$$

Um den Strahl nach n Durchläufen zu berechnen, muß

$$\underline{A}_n = \underline{A}_1^n \quad \text{Gl. 3}$$

ermittelt werden. Mit dem in Abschnitt 9.A1. angegebenen Formalismus kann $\underline{A}_n$ berechnet werden. Es wird die Gleichung 4 abgeleitet,

$$d = 2f (1 - \cos(N-2) \cdot \pi / 2N) \quad \text{Gl. 4}$$

$$N = 6, 10, 14, 18, \dots$$

die den Spiegelabstand d für die Durchlaufzahlen N festlegt, bei denen diese Spiegelanordnung als Resonator wirkt: Der ausfallende Strahl hat denselben Auftreffpunkt wie der einfallende und würde er reflektiert, hätte er dieselbe Steigung. Die in Gleichung 4 angegebenen Spiegelabstände sind in bezug auf die Zahl der Durchläufe unabhängig vom Einfallswinkel, solange alle Reflexpunkte auf den Spiegeloberflächen liegen. Eine Änderung des Einfallswinkels überträgt sich im gleichen Maß auf den Ausfallswinkel des Strahles. Zudem wird der Strahl beim Durchgang durch die Zelle immer wieder fokussiert und es ergibt sich, daß der Strahldurchmesser und die Divergenz des Ein- und Ausfallstrahles identisch sind⁴¹.

Es kann gezeigt werden⁴⁵, daß Dejustage der Spiegel durch Verkippen in x - oder y -Richtung, oder auch kleine Drehungen um die x -Achse keinen Einfluß auf die Lage oder Neigung des Ausfallstrahles haben.

Der Einfluß kleiner Änderungen des Spiegelabstandes d auf die Strahllage am Austrittspunkt ergibt sich durch die Ableitungen von x_N und y_N nach d ⁴⁵. Für die in diesem Versuchsaufbau benutzte Einfallsstrahllage:

$$y_0=0, x'_0 = -x_0/2f, y'_0 = x_0/2f$$

ergibt sich:

$$|\Delta x_N| \leq (\Delta d)^2 N^2 x_0 / 6f^2 ; |\Delta y_N| \leq |\Delta d| N x_0 / 2f \quad \text{Gl. 5}$$

Das bedeutet bei den verwendeten Versuchsbedingungen ($N=154$, $x_0=41,5$ mm, $f=500$ mm): Um eine Strahllageänderung von kleiner als 0,1 mm zu erhalten, muß der Abstand d auf besser als 0,016 mm konstant gehalten werden. Mit stabiler Feinmechanik ist diese Forderung zu erfüllen. Eine

Temperaturänderung von 1°C bei den verwendeten Führungsstangen, die die Abstandsänderungen bestimmen, entspricht einer Längenänderung von ca. 0,010 mm.

Feinmechanischer Aufbau :

Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau der Langwegabsorptionszelle. Sie besteht aus einem 150 cm langen Glasrohr G (Durchmesser 15 cm) mit Endstutzen und drei Seitenstutzen aus Glas. Durch den rechten Seitenstutzen wird das gasförmige Reaktandengemisch zugeführt, am mittleren mit Kapazitätsdruckmeßköpfen D (MKS, Baratron 221A, 1000 Torr und 10 Torr) der Druck bestimmt und am linken Seitenstutzen die Gasmischung bei konstantem Zellendruck abgepumpt. Es wird bei langsam strömendem Gasgemisch gemessen. Die Messungen bei Atmosphärendruck werden ohne Pumpe bei gegen den Außendruck strömenden Reaktanden durchgeführt. In dem rechten Endflansch (Edelstahl) der Zelle befindet sich das Ein- und Austrittsfenster (Suprasil, Durchmesser 25 mm, Dicke 1 mm) für den Nachweisstrahl. Mit dem Spiegelhalter S0 kann der feststehende Spiegel 0 justiert werden (Dreipunktlagerung mit Zugfedern). Durch zwei Führungsstangen (gehärtete Stahllwellen, Durchmesser 16 mm) ist er mit dem Spiegelhalter S1, dem Linsenhalter L2 und dem linken Endflansch der Zelle verbunden. Mittels einer Gewindestange (M6) kann mit dem über zwei Teflon-beschichtete Führungsbuchsen beweglichen Spiegelhalter S1 der Abstand der Spiegel 1 und 0 von 500 mm bis 1000 mm eingestellt werden. Die Gewindestange ist durch eine Magnetkupplung MK vakuumdicht mit einem außerhalb der Zelle liegenden Zählwerk Z mit Handkurbel verbunden. Das Zählwerk zeigt den Abstand der Spiegel auf 0,05 mm genau an.

Die Substrate beider sphärischer Hohlspiegel bestehen aus Suprasil ($f=500\pm 0,5$ mm, Durchmesser 100 mm, Oberflächengenauigkeit $\lambda/20$, Firma Halle) und wurden für 308 nm hochreflektierend und für 193 nm und 247 nm transmittierend dielektrisch bedampft (Techn. Universität Hannover, Dr. Ebert). Der Spiegel 0 ist 41,5 mm vom Scheitelpunkt entfernt mit einem konischen Loch (Durchmesser auf der Hohlspiegel-seite 2,5 mm, Durchmesser auf der Außenseite 5 mm) zum Ein- und Austritt des Nachweisstrahles versehen. Die Rückseite des Spiegels 1 hat einen Krümmungsradius von 1016 mm, so daß parallel einfallendes Licht (Excimerlaser-Pulse, 193 nm, 248 nm) durch den Spiegel 1 keine Brechung erfährt und ihn wieder parallel verläßt. Auf diese Weise wird die Zelle homogen durch den Spiegel 1 hindurch mit dem Excimerlaserphotolyselicht ausgeleuchtet.

Zentrisch zur optischen Achse der Spiegel sind die Aufweitungslinse L1 (Suprasil, bikonkav, $f=-28$ mm, Durchmesser 12,5 mm, entspiegelt für 193

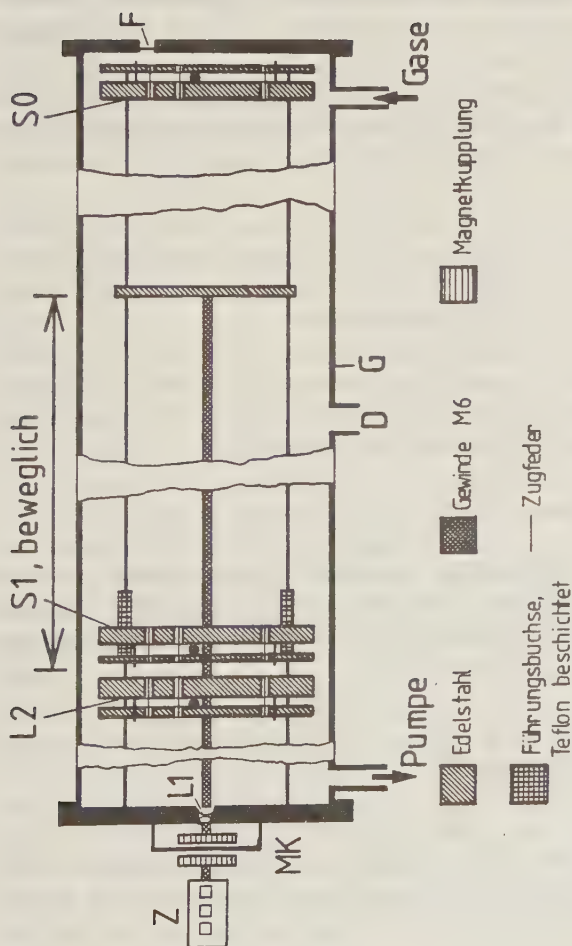


Abb. 10: Schematischer Aufbau der Langwegabsorptionszelle. Glasrohr G mit Edelstahlendflanschen und drei Glasstützen für die Zuführung der Gase, die Druckmessung D und den Anschluß der Pumpe. Über zwei Führungsstangen sind der Spiegelhalter S0, der über die Gewindestange M6 bewegliche Spiegelhalter S1 und der Linsenhalter L2 mit dem linken Endflansch verbunden. L1: Aufweitungslinse für Photolysestrahl. MK: Magnetkupplung der Gewindestange mit dem Zählwerk Z. Im rechten Endflansch befindet sich das Ein- und Austrittsfenster für den Nachweisstrahl.

nm, Firma Halle) und die Sammellinse L1 (Suprasil, bikonvex, $f = 280$ mm, Durchmesser = 100 mm, entspiegelt für 193 nm, Firma Halle) zur 10-fachen Strahlaufweitung des Excimerlaserpulses angebracht. Die Sammellinse L2 wird mit einem feststehenden Linsenhalter justiert. Die Linse L1 ist fest in dem linken Endflansch eingebaut.

Für den vakuumdichten Einbau von L1 wird aufgrund der starken UV-Strahlungsbelastung durch die Excimerlaserpulse ein Indium-O-Ring verwendet. Alle anderen Verschraubungen oder Flansche sind mit Viton O-Ringen abgedichtet.

Mit angeschlossener Diffusionspumpe und Flüssigstickstoff-Kühlfalle wird ein Endvakuum von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht. Die Leckrate (korrigiert für die Desorption) beträgt $2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar l / s.

2.3.2. Bestimmung der Absorptionsweglänge

Die Weglänge zwischen dem n-ten und dem (n-1)-ten Auftreffpunkt läßt sich mit Gleichung 6 berechnen.

$$L_n^2 = d^2 + (x_n - x_{n-1})^2 + (y_n - y_{n-1})^2 \quad \text{Gl. 6}$$

Die Komponenten der Gleichung 6 werden mit A_n nach Gleichung 2 und den Bedingungen der verwendeten Einfallsstrahlage ermittelt. Es ergibt sich für die nach $(1+x)^{1/2} = 1+x/2$; ($x \ll 1$) entwickelte Wurzel bei Summation über alle Längen L_n , $n=1$ bis N :

$$L = Nd + \frac{x^2}{4f-d} \left[\sum_{n=1}^N \sin^2 n\beta + \sum_{n=1}^N \sin^2 (n-1)\beta \right] \quad \text{Gl. 7}$$

Es kann gezeigt werden, daß die Summe in den eckigen Klammern proportional dem Integral von 0 bis π über $\sin^2 x$ ist⁴⁵. Es ergibt sich für die Gesamtweglänge:

$$L = Nd + Nx_0^2 / (4f-d) \quad \text{Gl. 8}$$

Der relative Beitrag $\Delta L/L$ durch den zweiten Summanden in Gleichung 8 ist klein und kann mit $f \leq d \leq 2f$ zu

$$x_0^2 / 6f^2 \leq \Delta L / L \leq x_0^2 / 2f^2 \quad \text{Gl. 9}$$

abgeschätzt werden. Bei den vorliegenden Versuchsbedingungen ($f = 500 \text{ mm}$, $x_0 = 41,5 \text{ mm}$) beträgt der zweite Summand in Gleichung 8: 0,3 % der Gesamtweglänge L .

Kleine Dejustierungen des Spiegelabstandes d gehen daher nahezu proportional in die Weglänge ein. Der relative Fehler des nach Gleichung 4 aus der Durchlaufzahl N und der Brennweite f der Spiegel berechneten Spiegelabstandes d ist gleich dem relativen Fehler von $f = 0,1 \%$ (Herstellerrangabe). Danach kann die Weglänge L auf ca. 0,1 % genau bestimmt werden. Diese Fehlerbetrachtung zeigt, daß in der vorliegenden Versuchsanordnung die Absorptionsweglänge mit sehr großer Genauigkeit angegeben werden kann und andere Fehlerquellen von größerer Bedeutung sind (Abschnitt 4.).

Abbildung 11 zeigt die Transmissionseigenschaften (bei 308 nm) der Langwegabsorptionszelle bei Veränderung der Weglänge. Der mögliche Bereich umfaßt die Abstandsänderung der Spiegel von $d=500 \text{ mm}$ bis $d=1000 \text{ mm}$. In diesem Bereich wird die Weglänge von 3 m bis 275 m variiert (siehe Tabelle A1.1 in Abschnitt 9.A1.). In Abbildung 11 ist nur der für die Messungen wesentliche Bereich von $d = 979 \text{ mm}$ bis $989,5 \text{ mm}$ aufgetragen. Dieser Bereich umfaßt die Durchlaufzahlen $N = 154$ ($L = 151,199 \text{ m}$) bis $N = 274$ ($L = 271,470 \text{ m}$). Die Transmission nimmt aufgrund der Reflektivität der Spiegel, die kleiner 1 ist, mit zunehmender Zahl der Durchgänge ab. Die Transmissionsmaxima rücken bei größer werdender Zahl der Durchgänge immer näher zusammen, bis bei Durchgangszahlen oberhalb 274 keine Trennung mehr möglich ist. Die Reflexpunkte überlappen sich, mehrere Teile verschiedener Strahlen fallen ins Austrittsloch und damit auf den Detektor. Um eine stabile Anordnung verwenden zu können, werden die meisten Messungen bei $N=154$ (entsprechend $L = 151199,14 \text{ mm}$, $d = 979,60 \text{ mm}$) durchgeführt. Die Überlagerung der beiden benachbarten Weglängen kann bei dieser Einstellung mit weniger als 1 % aus Abbildung 11 abgeschätzt werden. Die gesamte Absorptionsweglänge setzt sich aus der Weglänge L und dem zweifachen Weg vom Loch im Spiegel 0 bis zum Fenster der Reaktionszelle ($2L^* = 52 \text{ mm}$) zusammen.

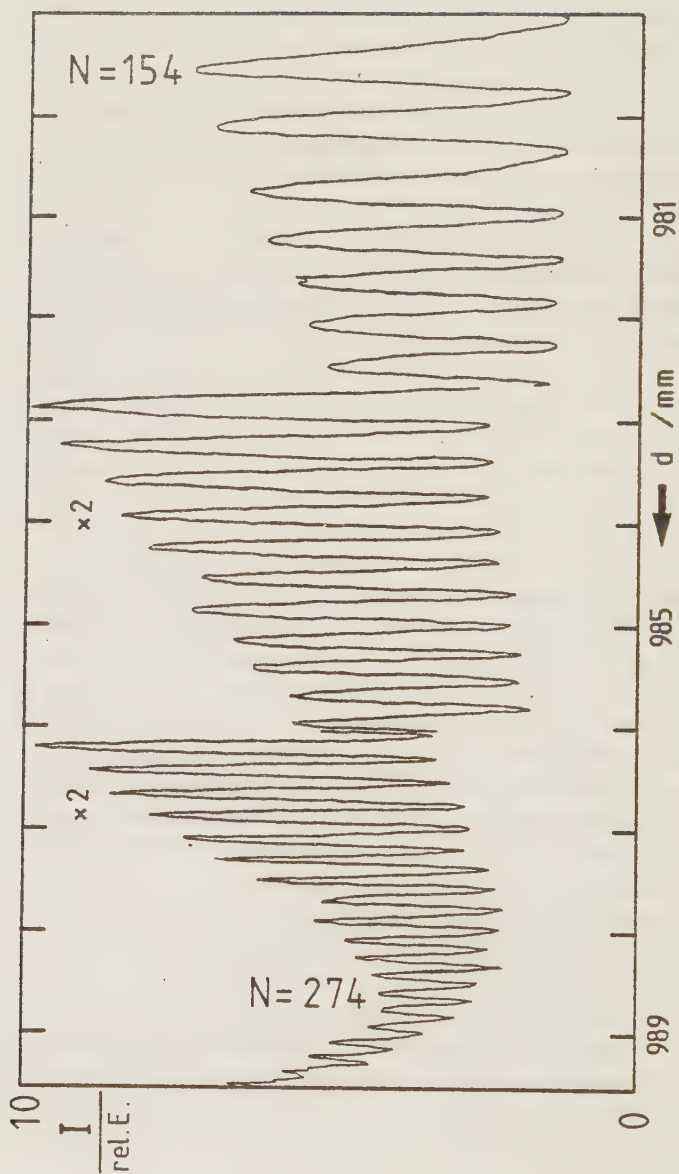


Abb. 11: Transmissionseigenschaften bei 308 nm der Langwegabsorptionszelle bei Veränderung des Spiegelabstandes d . Dargestellt sind die Transmissionspeaks für die Durchlaufzahlen $N=154$ ($L=151,199\text{m}$) bis $N=274$ ($L=271,470\text{m}$).

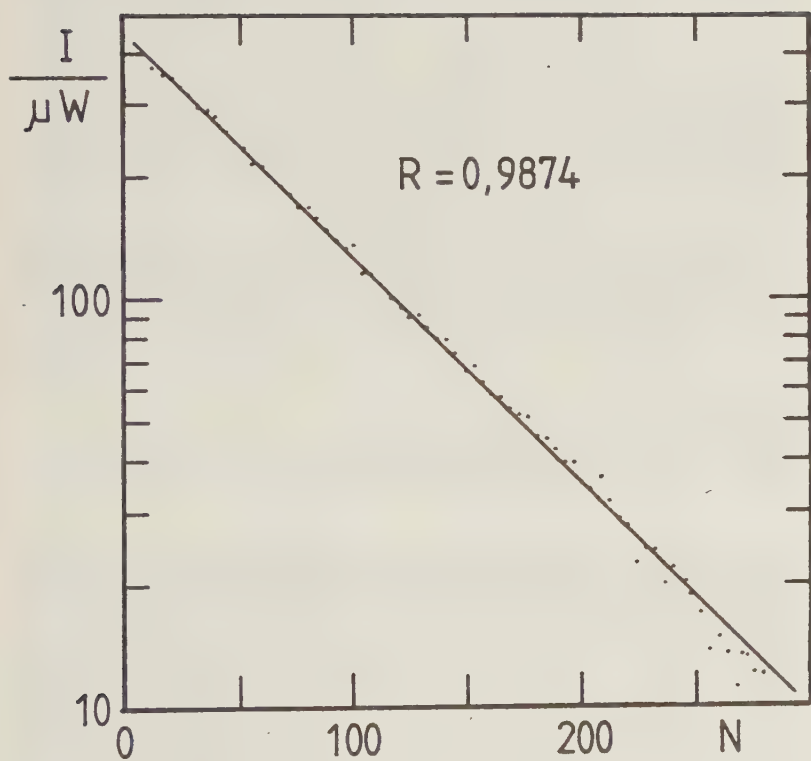


Abb. 12: Logarithmische Intensität des von der Langwegabsorptionszelle transmittierten Lichtes bei 308 nm in Abhängigkeit der Durchlaufzahlen N . Die Steigung entspricht der Reflektivität der Spiegel bei 308 nm.

2.3.3. Reflektivität bei 308 nm

Die mit der Erhöhung der Weglänge zunehmende Zahl der Reflexionen NR an den Spiegeloberflächen bewirkt aufgrund der Reflektivität der Spiegel R, die kleiner 1 ist, eine Abnahme der Intensität des Ausfallstrahls gemäß:

$$I = I_0 \cdot R^{NR} \quad \text{Gl. 10}$$

In Abbildung 12 ist die logarithmische Intensität des Ausfallstrahls gegen die Zahl der Durchläufe N (entspricht N-1 Reflexionen NR) aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt:

$$R \pm 3\sigma = 0,9874 \pm 0,0005$$

Die einzelnen Meßwerte wurden durch kontinuierliche Änderung des Spiegelabstandes bei Absolutmessung der Intensität des Ausfallstrahls (Laser precision corp., RL-3610 Laser Power Meter, RkP-360 Probe) erhalten.

2.3.4. Optische Anordnung der Photolysestrahlaufweitung

Zur gepulsten Erzeugung der OH-Radikale wird die Photolyse von H_2O oder H_2O_2 mit dem Lichtpuls des Excimerlasers bei 193 nm (ArF) oder 247 nm (KrF) verwendet. Um eine homogene Erzeugung der OH-Radikale in der Absorptionszelle zu erreichen, muß der Bereich zwischen den Spiegeln der Absorptionszelle in einem Durchmesser von 100 mm gleichmäßig mit Photolyselicht ausgeleuchtet werden. Das Strahlprofil des Excimerlasers (EMG 102, Lambda) ist rechteckig (25 * 12 mm). Da ausreichend Intensität zur Verfügung steht (bis 200 mJ bei 193 nm, 280 mJ bei 247 nm), wird nach einmaligem, rechtwinkligem Umlenken (zur besseren Justage) durch eine kreisförmige Blende (Durchmesser 10 mm) nur der mittlere Teil des Laserstrahls benutzt. Dieser Teil des Excimerlaserstrahles wird mit einer Teleskopanordnung, bestehend aus einer bikonkav-Linse ($f_a = -28$ mm bei 193 nm, Durchmesser 12,5 mm, Suprasil, Firma Halle) und einer bikonvex-Linse ($f_b = 280$ mm bei 193 nm, Durchmesser 100 mm, Suprasil, Firma Halle), im Durchmesser um einen Faktor 10 auf 100 mm aufgeweitet. Die entsprechende Linsenmatrix E für diese Anordnung bei einem Linsenabstand

$b = 252 \text{ mm}$ lautet bei Annahme dünner Linsen:

$$\underline{E} = \begin{pmatrix} 1 - b/fa & b \\ (b - (fa + fb))/fafb & 1 - b/fa \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10 & 252 \\ 0 & 0,1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 11}$$

Die Elemente A und B der Matrix $\underline{E}$ zeigen, daß bei dem optimalen Abstand $b = 252 \text{ mm}$ ein parallel einfallender Strahl ($x'_0 = y'_0 = 0$) nach Durchgang durch das Linsensystem 10-mal weiter von der optischen Achse entfernt auftrifft. Die Elemente C und D der Matrix $\underline{E}$ zeigen, daß die Divergenz des einfallenden Strahles um einen Faktor 10 verkleinert wird. Dadurch wird die Divergenz des Excimerlaserstrahles (vor Aufweitung $4 \cdot 2 \text{ mrad}$) vernachlässigbar klein.

Da sich der Brechungsindex von Suprasil im Bereich von 193 nm bis 248 nm nur um ca. $0,3 \%$ ändert, ist der Einfluß auf die Brennweiten der Linsen gering. Daher wurde die gleiche Anordnung zur Photolysestrahlaufweitung auch für die Wellenlänge 248 nm (KrF) benutzt.

Es werden die in Tabelle 2 aufgeführten Intensitätsverhältnisse (193 nm , ArF) bei belüfteter Zelle ermittelt. Dabei wird jeweils die Gesamtintensität aus dem Verhältnis der gesamten, ausgeleuchteten Fläche zur Detektorfläche (ED-200 Joulemeter, Gentec, Apertur $2,3 \text{ cm}$) ermittelt.

Tabelle 2: Intensitätsverhältnisse des Photolyselichtes bei 193 nm in der Langwegabsorptionszelle (Ausgangsleistung der ArF-Laser: 80 mJ)

	Intensität/mJ	Abstand/cm
vor Eintritt in die Zelle:	24	0
hinter der Bikonkav-Linse:	21	3
hinter der Bikonvex-Linse:	18	29
hinter Spiegel 1 :	8	53
vor Spiegel 0 :	5	117

Die vor Spiegel 0 gemessene Intensität ist auf ca. $\pm 10\%$ über den gesamten Zellenquerschnitt an dieser Stelle konstant. Berücksichtigt man die Absorption durch Luftsauerstoff bei 193 nm (ca. 30%), so erscheinen die ermittelten Werte realistisch: Für das einfach entspiegelte Aufweitungslinsensystem (4 Oberflächen) muß pro Oberfläche ein Reflexionsverlust von ca. 5% angenommen werden. Die beiden nicht entspiegelten

Oberflächen des Spiegels 1 der Langwegreflexionszelle ergeben einen Intensitätsverlust durch Reflexion von ca. 10 % pro Oberfläche, die Transmission von Suprasil bei 193 nm beträgt ca. 80 % (Substratdicke 1,6 cm) und die dielektrische Bedampfung des Substrates für hohe Reflektivität bei 308 nm bewirkt eine zusätzliche Transmission von ca. 70 % bei 193 nm. So berechnet, ergibt sich eine Gesamtintensität in der Reflexionszelle von 8,9 mJ bei 24 mJ einfallender Excimerlaserstrahlung. Dies entspricht einer Intensität von ca. $0,1 \text{ mJ/cm}^2$ bei 193 nm im Beobachtungsraum der Langwegabsorptionszelle. Eine analoge Berechnung für 248 nm Photolyselicht (gleiche Reflexionsverluste an den Oberflächen, Transmission von Suprasil bei 248 nm ca. 90 %, Transmission der dielektrisch beschichteten Substrate ca. 80 %) ergibt eine Gesamtintensität von 12 mJ bei 26 mJ einfallender Excimerlaserleistung bei 248 nm. Dies entspricht ca. $0,17 \text{ mJ/cm}^2$ in dem Beobachtungsvolumen bei einer Ausgangsleistung des KrF-Lasers von ca. 90 mJ.

2.4. Detektion des Absorptionssignals

Als zeitlich aufgelöster Nachweis der Absorption wird die Differenz der Lichtintensitäten des 308 nm-Laserlichtes vor Eintritt in die Langwegabsorptionszelle und nach dem Durchlaufen der Absorptionsstrecke benutzt. Dazu werden der durch das Eintrittsfenster der Absorptionszelle reflektierte Teil und der aus der Zelle austretende Strahl jeweils mit einer für 308 nm entspiegelten, plankonvexen Linse ($f=50 \text{ mm}$, Durchmesser 35 mm, Suprasil, Spindler und Hoyer) auf eine Photodiode (UV005, United Detector Technologies) gebündelt. Die photoempfindliche Schicht der Diode liegt ca. 24 mm hinter der Linse, und beide Photodioden sind 40 cm von dem Fenster der Absorptionszelle entfernt. In diesem Abstand sind die beiden Strahlen ca. 7 cm voneinander getrennt, und die Detektoren lassen sich gut einjustieren. Die Lichtintensitäten des Meß- und des Referenzstrahles werden durch optischen Abgleich (Verdrehen einer Quarzglasscheibe im Strahlengang, die transmittierte Intensität hängt vom Einfallswinkel ab) auf gleiche Größe gebracht.

Die Photodioden werden als photovoltaische Lichtempfänger betrieben. Sie haben einen pn-Übergang, der das durch Absorption eines Photons entstan-

dene Elektron-Loch-Paar auseinanderreibt. Der Photostrom dieser Diodenart ist über max. 10 Größenordnungen linear abhängig von der einfallenden Lichtleistung, wenn dafür gesorgt wird, daß sich über dem Detektor keine Spannung aufbaut. Die Stromempfindlichkeit der UV005-Diode bei 308 nm ist 0,15 A/W. In der angewandten Kurzschlußbetriebsart wird keine Sperrschichtkapazität aufgebaut, so daß das Zeitverhalten nicht beeinflußt wird. Das Rauschen des Detektors ist bei 0 Volt Vorspannung minimal. Im Abschnitt 9.A2. ist der Aufbau der Differenzverstärkerschaltung wiedergegeben und erläutert⁴⁸. Das Differenzsignal wird mit einem Digitalspeicheroszilloskop (PM 3310, Phillips) zeitlich aufgelöst.

Die gemessene Anstiegszeit der gesamten Verstärkeranordnung beträgt 40 µs (10% - 90%). Umgerechnet entspricht das einer Zeitkonstanten von 18 µs. Damit ist die elektronische Zeitkonstante 21,5 mal länger als die optische, die sich aus der Laufzeit des Nachweisstrahles über die Absorptionsweglänge ergibt und 0,84 µs beträgt.

Der kleinste, durch das Schrotrauschen begrenzte, detektierbare Signalunterschied, d.h. die kleinste detektierbare Absorption bei dieser Bandbreite, ist durch Gleichung 12 gegeben⁴⁹,

$$I_{\text{rms}} = (2e \cdot i \cdot B)^{1/2} \quad \text{Gl. 12}$$

wobei e die Elementarladung, i der Signalstrom und $B = 1/4 T$ die Bandbreite ist. Bei 1 mW 308 nm Laserstrahlung mit einer Strom-Empfindlichkeit von 0,15 A/W wird $I_{\text{rms}} = 8,2 \cdot 10^{-10}$ A. Verglichen mit $i = 1,5 \cdot 10^{-4}$ A sollte die minimal detektierbare Absorption bei $5 \cdot 10^{-6}$ liegen, wenn 50-mal gemittelt wird, bei $7,7 \cdot 10^{-7}$.

Zusätzlich zum Detektorrauschen erzeugt der Verstärker Rauschen durch thermisches Rauschen des Rückkopplungswiderstandes R_f :

$$I_{Rf} = (4kTB / R_f)^{1/2} \quad \text{Gl. 13}$$

wobei k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und B die Bandbreite ist. Bei $R_f = 825 \text{ k}\Omega$ ist $I_{Rf} = 1,7 \cdot 10^{-11}$ A mehr als eine Größenordnung kleiner als I_{rms} , also vernachlässigbar.

Die Gleichtaktunterdrückung der Photodioden-Verstärkeranordnung wurde im Frequenzbereich von 0 - 10 kHz mit einer Bandbreite von 145 Hz gemessen (Hewlett Packard, Modell 7012). Im gesamten Frequenzbereich wurde ein Wert von -94 dBV (entsprechend $4 \cdot 10^{-10}$ V pro Volt Signal) festge-

stellt.

2.5. Gasdosiersystem

Das Dosiersystem für das Reaktandengemisch besteht von den Gasflußreglern für die verwendeten Gase bis zum Einlaßflansch in das Reaktionsgefäß vollständig aus Glas. Abbildung 13 zeigt den schematischen Aufbau. Als Gasflußregler wurden Massenflußregler der Firma Tylan verwendet (Modell FC 260 : Mr1, 300 sccm; Mr2, 10 sccm; Mr3, 2 slm; Mr4, 10 sccm oder 50 sccm). Sie arbeiten nach dem Prinzip der Wärmetransportmessung. Die Genauigkeit dieser Massenflußregelung ist mit 1 % vom Absolutwert angegeben. Wenn die Regler für Gase verwendet werden, für die sie nicht vom Hersteller geeicht sind, ist eine Nacheichung mittels Druckanstieg in einem geeichten Volumen durchgeführt worden. Mit dieser Eichung wird der Fehler auf 2 % vom Anzeigewert begrenzt.

Durch Mr1 kann bei geschlossenem Kipphebelventil K1 und geöffnetem K2 auch zusätzlich Sauerstoff dosiert werden. Im Normalfall dosieren Mr1, Mr2 und Mr3 Stickstoff oder synthetische Luft. Mit Mr4 kann ein gasförmiger Reaktand zugesetzt werden. Die Volumenströme von Mr1 und Mr2 werden in den thermostatisierten Sättiger S1 und S2 mit dem Dampf flüssiger oder fester Reaktanden gesättigt und mit dem Hauptstrom von Mr3 verdünnt, um ein Auskondensieren zu verhindern⁵⁰. Das gesamte Dosiersystem arbeitet bei Atmosphärendruck. Ein Teil des Reaktionsgemisches strömt durch das Rotameter R1 als Abgas. Der größere Teil passiert das Glasreguliertventil G1, mit dem auch der Gesamtdruck in der Meßzelle eingestellt wird. Im Regelfall wird die Zelle mit 2 l/min Reaktionsgemisch gespült. Zur Einstellung eines hohen Partialdruckes von Wasserdampf bei niedrigem Gesamtdruck in der Zelle (ca. 13 - 26 mbar) kann durch Schließen des Ventils V3 das Dosiersystem auf Unterdruck (ca. 130 mbar) gebracht werden. Zur Berechnung der Partialdrücke im Reaktionsgefäß sei auf Abschnitt 9.A3. verwiesen.

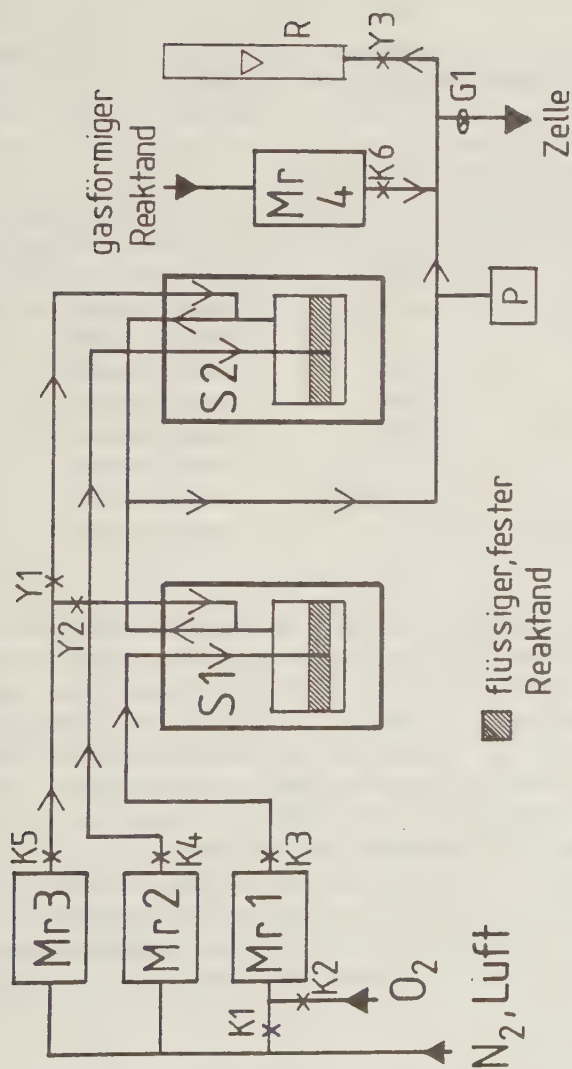


Abb. 13: Schematische Darstellung des Dosiersystems mit Mr1, Mr2, Mr3, Mr4: Massendurchflußregler (300sccm, 10sccm, 2l/min, 10sccm oder 50sccm); S1, S2: thermostatisierbare Sättiger; P: Druckmeßkopf; K1-K6: Edelstahlklipphebelventile; Y1-Y3: Younghähne; R: Rotameter und G1: Teflon-Glas-Nadelventil.

2.6. Gase und Chemikalien

Die verwendeten Gase und Chemikalien sind in Tabelle 3 mit der Herstellerangabe der Reinheit aufgeführt.

Tabelle 3 : Herstellerangaben zur Reinheit der verwendeten Gase und Chemikalien.

Gas/Chemikalie	Reinheit/ %	Hersteller
Stickstoff	99,999	Messer Griesheim
synth. Luft		Messer Griesheim
Sauerstoff	99,99	Messer Griesheim
Wasserstoff	99,999	Messer Griesheim
Kohlenmonoxid	99,997	Messer Griesheim
Acetylen	99,7	Messer Griesheim
Benzol	99,9 (Oekanal)	Riedel de Haen
Wasserstoffperoxid	80	Peroxid Chemie

Der verwendete Stickstoff wird zusätzlich durch Oxisorb (Messer Griesheim, Rest O_2 -Gehalt < 0,1 ppm) und die synth. Luft durch Aktivkohle geleitet. Kohlenmonoxid wird bei Messungen in Stickstoff mit Oxisorb zusätzlich gereinigt. Die Reinheit von Acetylen wurde gaschromatographisch überprüft⁵¹. Es ergibt sich ein Restgehalt von 0,1 % Aceton. Deshalb wird zur zusätzlichen Reinigung ein Aktivkohlefilter (Messer Griesheim) eingesetzt. Das verwendete Wasser ist bidestilliert und durch längeres Spülen mit dem verwendeten Inertgas entgast.

Zur Berechnung der Partialdrücke der flüssigen Substanzen (Benzol, Wasser, Wasserstoffperoxid) ist die Kenntnis des Dampfdruckes der jeweiligen Substanz notwendig (siehe Abschnitt 9.A3.). In Tabelle 4 sind die verwendeten Koeffizienten der Dampfdruckgleichung (Antoine Gleichung) angegeben⁵².

$$\log (P / \text{Torr}) = A - B / (C+t/^{\circ}\text{C}) \quad \text{Antoine-Gleichung}$$

Tabelle 4 : Konstanten der Antione Gleichung⁵²

Chemikalie	A	B	C
Benzol	9,1064	1885,9	244,2
Wasser	8,184254	1791,3	238,1

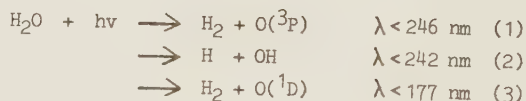
Die Konzentration der flüssigen H_2O_2 / H_2O - Mischung konnte durch Messung des Brechungsindex zu $(88 \pm 2) \% \text{H}_2\text{O}_2$ bestimmt werden⁵³. Für die benutzte Sättigungstemperatur $T = 298 \text{ K}$ wird der Partialdruck von H_2O_2 über der 88 % Mischung berechnet⁵⁴. Er beträgt 2,1 mbar bei 298 K.

3. Erzeugungsprozesse der OH-Radikale

Als gepulste OH-Quellen für kinetische Untersuchungen werden von anderen Autoren sowohl die direkte Photolyse^{55,57,58} von HNO_3 mit einem Excimerlaser (ArF, 193 nm oder KrF, 248 nm), die bei 193 nm elektronisch angeregte⁵⁶ OH-Radikale und NO_2 bildet, als auch die indirekte Bildung von OH im Grundzustand durch Photolyse von N_2O (ArF-Laser, 193 nm) und Reaktion der entstehenden $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome mit H_2O zu OH-Radikalen⁵⁹ benutzt. Auf die in dieser Arbeit benutzten Prozesse der H_2O -Photolyse (ArF, 193 nm) und H_2O_2 -Photolyse (KrF, 248 nm) wird in den nachfolgenden Abschnitten näher eingegangen.

3.1. Photolyse von H_2O bei 193 nm

Die primäre photolytische Dissoziation von Wasser ist über die Prozesse 1, 2 und 3 mit den angegebenen Wellenlängengrenzen thermodynamisch möglich^{60,61}:



Bei der Wellenlänge des ArF-Excimerlasers (193 nm) können demnach nur die Prozesse 1 und 2 stattfinden. Nähere Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Quantenausbeute im Wellenlängenbereich von 175 - 190 nm für die Reaktion 2 gleich 1 ist⁶¹ und der Prozeß 1 nicht beobachtet wird. OH-Radikale werden in diesem Wellenlängenbereich im Grundzustand erzeugt⁶². Der Grundzustand ist nicht schwingungsangeregt, und die Rotationsverteilung entspricht ungefähr der bei Raumtemperatur^{55,63}. Die überschüssige Energie verteilt sich hauptsächlich in Translationsenergie des H-Atoms und des OH-Radikals.

Die Anfangskonzentration von OH kann direkt über den Absorptionsquerschnitt von H_2O und die Laserintensität abgeschätzt werden. Aufgrund des kleinen Absorptionsquerschnittes von H_2O bei 193 nm^{61,64}

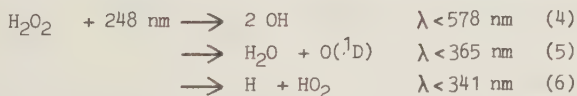
$$\sigma(\text{H}_2\text{O})_{193 \text{ nm}} = 1,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$$

und einer Excimerlaserintensität (193 nm) von ca. $5 \text{ mJ} = 4,9 \cdot 10^{15} \text{ h}\nu$ (Fläche $70,8 \text{ cm}^2$) ergibt sich eine photolytisch gebildete Konzentration bei 8 mbar H_2O in der 1 m langen Absorptionszelle von: $1,6 \cdot 10^{10} \text{ OH/cm}^3$. Diese Abschätzung stimmt mit den bei diesen Bedingungen gemessenen OH-Konzentrationen (siehe Abschnitt 5.; $1,5 \cdot 10^{10} \text{ OH/cm}^3$) gut überein.

Der Vorteil von H_2O als OH-Quelle ist die nur durch die Diffusion oder die Rekombinationsreaktion bzw. Disproportionierungsreaktion bestimmte Lebensdauer der OH-Radikale bei Abwesenheit eines Reaktanden, da OH-Radikale nicht mit H_2O reagieren. Der Nachteil der Bildung gleich großer Mengen an H-Atomen und damit die HO_2 -Bildung durch Reaktion mit O_2 ist genauso wie die Rekombinationsreaktion und Disproportionierungsreaktion bei den in dieser Arbeit verwendeten, kleinen OH-Konzentrationen im beobachteten Zeitbereich (kleiner 1 s) von minderer Bedeutung (siehe Abschnitt 4.3.).

3.2. Photolyse von H_2O_2 bei 248 nm

Die bei 248 nm (KrF-Laser) thermodynamisch möglichen Photolyseprozesse von Wasserstoffperoxid mit den jeweiligen Grenzwellenlängen sind^{60,61}:



Es wird angenommen^{60,61,55}, daß der Prozeß 4 den Hauptreaktionsweg der Photolyse oberhalb 200 nm mit einer Quantenausbeute von 1 darstellt. Die Prozesse 5 und 6 sind bei der Blitzlichtphotolyse im nahen UV mit weniger als 20 % beteiligt⁵⁵. Ein elektronisch angeregtes OH-Radikal ($\text{A}^2\Sigma^+$) kann thermodynamisch nur bei Wellenlängen kleiner 200 nm entstehen. Beobachtet werden angeregte OH-Radikale erst bei Wellenlängen kleiner 170 nm⁶⁵. Untersuchungen der Laser-induzierten Fluoreszenz von OH, das mit Excimerlaserphotolyse bei 193 nm und 248 nm erzeugt wurde, ergaben, daß OH-Radikale durch die Reaktion 4 im Vibrationsgrundzustand erzeugt

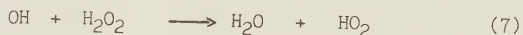
werden, die Rotationsverteilung leicht angeregt ($E = 16,7 \text{ kJ/mol}$) ist, aber die größte Besetzung bei $K=0$ hat⁶⁶. Die Überschußenergie verteilt sich auf die Translationsenergie der OH-Radikale.

Der Absorptionsquerschnitt bei 248 nm von H_2O_2 beträgt^{61,67}

$$\sigma(\text{H}_2\text{O}_2)_{248 \text{ nm}} = 1,0 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2.$$

Es wird demnach bei einem Wasserstoffperoxidpartialdruck von ca. $8 \text{ }\mu\text{bar}$ und einer Excimerlaserintensität (248 nm) in der Absorptionszelle von ca. $12 \text{ mJ} = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ h}\nu$ eine OH-Konzentration von ca. $8,2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ gebildet. Dieser Wert stimmt gut mit bei diesen Bedingungen gemessenen OH-Anfangskonzentrationen überein (siehe Abschnitt 5.; $8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$).

Bei der Verwendung von H_2O_2 als OH-Bildner muß aus reaktionskinetischer Sicht die Reaktion 7 als zusätzlicher Verlust von OH-Radikalen beachtet werden.



Bei konstanter H_2O_2 -Konzentration wirkt sich die Reaktion 7 als konstante Verkürzung der Lebensdauer der OH-Radikale aus. Dieser Nachteil steht aber dem Vorteil der längeren Photolysewellenlänge (248 nm) im Vergleich zur photolytischen Bildung von OH aus H_2O bei 193 nm gegenüber. So kann die Photolyse vom Reaktanden bei 193 nm (z.B. C_2H_2) durch Verwendung von H_2O_2 als OH-Bildner bei 248 nm vermieden werden. Gegenüber der HNO_3 -Photolyse, die zusätzlich NO_2 entstehen läßt, welches mit H-Atomen OH-Radikale bilden kann (Verfälschung der Abklingkurven), entstehen bei der H_2O_2 -Photolyse primär keine weiteren Nebenprodukte.

4. Versuchsauswertung der Absorptionsmessungen

4.1. Theorie der Absorptionsmessung von OH

Die Absorption eines monochromatischen Lichtstrahles der Intensität I_0 in einem homogenen Medium wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha L) \quad \text{Gl. 14}$$

Hierbei ist I die Intensität nach Durchlaufen der Absorptionswegstrecke L und α der wellenlängen- und konzentrationsabhängige Absorptionskoeffizient des Übergangs. Das Lambert-Beersche Gesetz hat in dieser Form Gültigkeit für die Absorption eines im Vergleich zur Linienbreite des Absorbers sehr schmalbandigen Lichtstrahls, wenn aufgrund der Lichtintensität keine Sättigungseffekte (siehe unten) auftreten. Beide Bedingungen sind in dieser Arbeit erfüllt. Die Linienbreite des Laserstrahls ist ca. 3000 mal kleiner als die der Absorptionslinie.

Der Absorptionskoeffizient $\alpha_D(\nu_0)$ bei der Resonanzfrequenz ν_0 und dopplerverbreitertem Absorptionsprofil für eine einzelne Rotationslinie eines $N' \leftrightarrow N''$ Übergangs der (0,0)-Bande des elektronischen Übergangs von $\text{OH}(A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+)$ berechnet sich nach⁶⁸

$$\alpha_D(\nu_0) = \frac{2}{\Delta \nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{e^2}{4m_e \epsilon_0 c} f_{N''N'} \frac{N_{N''}}{V} \quad \text{Gl. 15}$$

e : Elementarladung; m_e : Elektronenmasse; c : Lichtgeschwindigkeit; ϵ_0 : elektrische Feldkonstante;

Oszillatorenstärke für $N' \leftrightarrow N''$

$$f_{N''N'} = 4m_e \epsilon_0 h \nu B_{N''N'} / e^2 \quad \text{Gl. 16;}$$

Besetzungsdichte von N''

$$N_{N''} = N (2N'' + 1) / Q_{\text{rot}} \cdot \exp(-hc\tilde{\nu}_{N''} / kT) \quad \text{Gl. 17}$$

mit Q_{rot} : Rotationszustandssumme;

$$\text{und } \Delta \nu_D = 2 (2RT \ln 2 / M)^{1/2} \nu_0 / c \quad \text{Gl. 18}$$

mit T : Temperatur des absorbierenden Gases; M Molekülmasse.

Bei $T = 298 \text{ K}$ erhält man aus Gl. 15 und Gl. 18 für den Absorptionsquerschnitt $\sigma_D(\lambda_0) = \alpha_D(\lambda_0) \cdot V/N$, mit N/V der Gesamtzahl der OH-Radikale pro cm^3 , bei der Resonanzwellenlänge λ_0

$$\sigma_D(\lambda_0) = 2,7779 \cdot 10^{-7} (\text{cm}) \cdot N_{N',\text{'}}/N \cdot f_{N',\text{'}} \cdot \lambda_0 \quad \text{Gl. 19}$$

Der Absorptionsquerschnitt hängt im wesentlichen von der relativen Besetzungszahl und der Oszillatorenstärke ab. Tabelle 5 zeigt für die angegebenen Linien die nach Gleichung 17 berechneten relativen Besetzungszahlen. Die Rotationszustandssumme wurde mit den Rotationsenergieniveaus von Dieke et al.³⁷ bei $T = 298 \text{ K}$ zu $Q_{\text{rot}} = 40,46$ berechnet. Bei $T = 300 \text{ K}$ erhalten Goldmann et al.³⁶ $Q_{\text{rot}} = 40,75$. Die in Tabelle 5 angegebenen Oszillatorenstärken wurden nach Gleichung 16 und den Literaturdaten für die Einsteinkoeffizienten von Dimpfl et al.⁶⁹ berechnet. Diese Einsteinkoeffizienten sind auf 2% genau angegeben und durch andere Messungen für die aufgeführten Linien bestätigt^{36,70,71}. Mit Gleichung 19 ergeben sich die in Tabelle 5 aufgelisteten Absorptionsquerschnitte bei der Resonanzwellenlänge und dopplerverbreitertem Absorptionsprofil.

Tabelle 5: Absorptionsquerschnitte $\sigma_D(\lambda_0)$ bei der Resonanzwellenlänge des dopplerverbreiterten Absorptionsprofil; berechnet nach Gl. 19.

Linie	J''	λ_0/nm	$N_{N',\text{'}}/N / 10^{-2}$	$f_{N',\text{'}} / 10^{-4}$	$\sigma_D(\lambda_0) / 10^{-16} \text{cm}^2$
$Q_1(2)$	5/2	307,99560	9,88	7,344	6,208
$Q_{21}(2)$	5/2	308,00117	9,88	2,505	2,118
$Q_1(3)$	7/2	308,15479	7,45	8,139	5,191
$Q_{21}(3)$	7/2	308,16259	7,45	1,719	1,096
$P_1(1)$	3/2	308,16677	9,88	6,138	5,191

Der Fehler der Absorptionsquerschnitte kann aus dem Fehler der relativen Besetzungszahlen (ca. 1%), der Oszillatorenstärke (2%), der Temperatur (1%) und dem der verwendeten Konstanten (insgesamt 1%) zu kleiner als 5% abgeschätzt werden. Für den hieraus resultierenden Fehler bei der Konzentrationsbestimmung mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gleichung 14) ist der Fehler der Absorptionsweglänge L (0,1%) unerheblich.

Zur Abschätzung des Einflusses der Sättigung eines Absorptionsüberganges

auf die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes durch zu hohe Intensität des zu absorbierenden Strahls können die Gleichungen 20 und 21 benutzt werden^{35,72}

$$\alpha_s = \alpha / (1 + S_0) \quad \text{Gl. 20}$$

$$S_0 = 4r_0 c \tau f_{N,N'} F / \Delta \nu \quad \text{Gl. 21}$$

mit τ Relaxationszeit des Übergangs; $r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ cm: klassischer Elektronenradius; F ($h\nu/\text{cm}^2\text{s}$): Strahlungsfluß; $\Delta \nu$: Linienbreite.

Die angegebenen Gleichungen gelten für homogene, also z.B. druckverbreiterte Absorptionslinien. Der in Gleichung 21 definierte Sättigungsparameter, S_0 , beschreibt in Gleichung 20 die Verkleinerung des Absorptionskoeffizienten bei dem Strahlungsfluß F .

Zur Abschätzung des Sättigungsparameters S_0 werden die Oszillatorenstärke der $Q_1(2)$ -Linie, eine Linienbreite von 3 GHz, $\tau = 689$ ns⁷⁰ und eine Laserstrahlungsintensität von 1 mW bei 308 nm (Strahlfläche $0,025 \text{ cm}^2$), entsprechend $6,2 \cdot 10^{16} \text{ hv/cm}^2\text{s}$ angenommen. Nach Gleichung 21 ergibt sich $S_0 = 3,1 \cdot 10^{-4}$ und nach Gleichung 20 $\alpha_s/\alpha = 0,99969$. Die durch Sättigung bewirkte Veränderung des Absorptionskoeffizienten ist kleiner als 0,04 % und demnach zu vernachlässigen.

Für kleine relative Absorptionen $(I_0 - I)/I_0$ läßt sich das Lambert-Beersche Gesetz näherungsweise durch Gleichung 22 ausdrücken.

$$(I_0 - I)/I_0 \approx \alpha \cdot L \quad \text{Gl. 22}$$

Die Anfangskonzentrationen der durch Photolyse von H_2O erzeugten OH-Radikale sind dem Wasserpartialdruck im Photolysegefäß proportional, da bei den Versuchsbedingungen maximal 3 % des Photolyselichtes (ArF, 193 nm) absorbiert werden. Die gemessene, relative Absorption (die der Anfangskonzentration von OH entspricht) ist in Abbildung 14 gegen den Wasserpartialdruck bei 120 mbar und 998 mbar Stickstoffdruck aufgetragen. Die relative Absorption steigt annähernd linear bis ca. 6% mit dem Wasserpartialdruck an, und die Steigung der Geraden nimmt mit größerem Inertgasdruck ab. Die lineare Beziehung zwischen der relativen Absorption und dem Wasserpartialdruck bestätigt die Gültigkeit der Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes und damit auch die Proportionalität zwischen $(I_0 - I)$ und der OH-Konzentration. Die Druckabhängigkeit der Steigung in Abbildung 14 läßt sich durch Linienverbreiterung des Absorp-

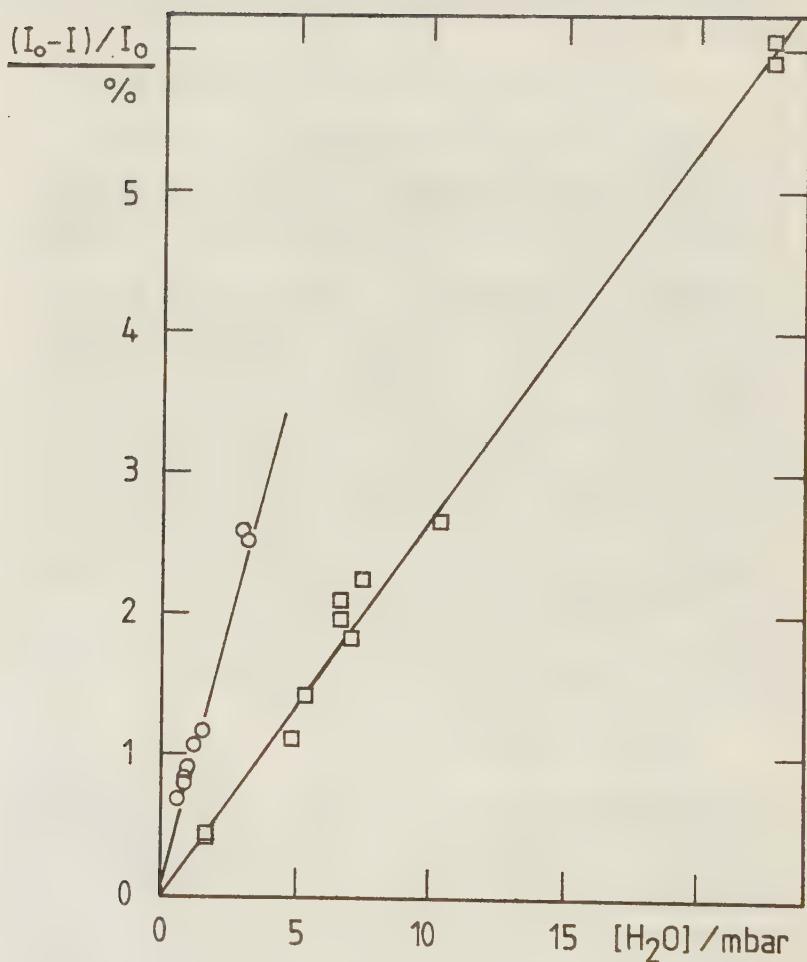


Abb. 14: Auftragung der relativen Absorption gegen den Wasserstoffpartialdruck. Versuchsbedingungen: $\circ$ 120 mbar N_2 ; $\square$ 998 mbar N_2 . Photolyse von H_2O mit ca. 80 mJ Ausgangsintensität des ArF-Lasers bei 193 nm. Die eingezeichneten Geraden entsprechen Ausgleichsgeraden.

tionsprofils erklären. Hierauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

4.2. Absorptionslinienbreite

Bei geringem Gesamtdruck (kleiner 50 mbar) und Zimmertemperatur ist die Breite einer Absorptionslinie der OH (0,0)-Bande fast vollständig durch die Dopplerverbreiterung Δv_D bestimmt, da die natürliche Linienbreite um einen Faktor 1000 kleiner ist. Die Dopplerverbreiterung wird durch die thermische Bewegung und die dadurch auftretende Dopplerverschiebung der Absorptionswellenlänge des OH-Radikals bewirkt. Die Dopplerbreite berechnet sich nach Gleichung 18, und als normiertes Linienprofil resultiert ein Gaußprofil :

$$g(v-v_0) = 2(\ln 2 / \pi)^{1/2} \Delta v_D \cdot \exp(-(2(\ln 2)^{1/2} (v-v_0) / \Delta v_D)^2) \quad \text{Gl. 23}$$

Bei höheren Drücken tritt eine Beeinflussung der OH-Radikale durch Stöße auf, die eine zusätzliche Druckverbreiterung bewirkt. Das Linienprofil einer derart verbreiterten Absorptionslinie läßt sich mit einer normierten Lorentzfunktion beschreiben :

$$g(v-v_0) = \Delta v_S / 2 \cdot 1 / ((v-v_0)^2 + (\Delta v_S / 2)^2) \quad \text{Gl. 24}$$

Hierbei entspricht Δv_S der Halbwertsbreite der druckverbreiterten Absorptionslinie. Die Druckverbreiterung wird proportional zum Gesamtdruck angenommen⁷⁴. Das durch Konvolution aus beiden Linienprofilen entstehende Profil ist ein Voigtprofil. Wenn die Druckverbreiterung die Dopplerverbreiterung übertrifft, kann näherungsweise (insbesondere für die Linienmitte) das gemessene Linienprofil durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden.

Die Änderung des Absorptionskoeffizienten α_D bei der Resonanzwellenlänge der dopplerverbreiterten Absorptionlinie beim Übergang auf die druckverbreiterte Absorptionslinie mit α_S als Absorptionskoeffizienten kann aus den Gleichungen 23 und 24 berechnet werden :

$$\alpha_D / \alpha_S = (\pi \ln 2)^{1/2} \Delta v_S / \Delta v_D \quad \text{Gl. 25}$$

Die Abbildung 15 zeigt die gemessenen Linienprofile der $Q_1(2)$ - Linie des OH-Radikals. Das Gaußprofil (Kurve a) wurde in Fluoreszenz bei 2,6 mbar H_2O aufgenommen (siehe Abschnitt 2.2.). Es ergibt sich eine Linienbreite von 3,0 GHz. Die einer Temperatur von 298 K entsprechende Linienbreite ist 2,92 GHz. Die in Abbildung 15 eingezeichneten Symbole wurden aus der Anfangsabsorption (linke Skalierung in Abbildung 15) von OH bei 1000 mbar Luft und 10 mbar H_2O erhalten. Die eingezeichnete Lorentzkurve (Kurve b) ist an die Werte angepaßt, wobei die Skalierung so gewählt ist, daß die Flächen unter der Lorentzkurve und der Gaußkurve gleich sind. Für die druckverbreiterte Absorptionslinie ergibt sich eine Halbwertsbreite (mit einem geschätzten Fehler von $\pm 10\%$) von $\Delta\nu = 5,4$ GHz. Dieser Wert vergleicht sich gut mit der OH-Linienbreite, die von Bakayar et al.⁷⁵ bei atmosphärischen Bedingungen gemessen wird: $\Delta\nu = 5,4$ GHz und mit der aus den Messungen von Engleman⁷⁴ berechneten $\Delta\nu = 4,4$ GHz. Mit Gleichung 25 ergibt sich eine Abnahme des in Tabelle 5 angegebenen Absorptionsquerschnittes $\sigma_D(\lambda_0)$ um einen Faktor 0,376 bei 1000 mbar Luft. Da die Druckverbreiterung der Absorptionslinie linear mit dem Druck ansteigt⁷⁴, kann mit Gleichung 26 der Absorptionsquerschnitt in erster Näherung auf den entsprechenden Druck umgerechnet werden.

$$\sigma(\lambda_0) = (1 - 6,24 \cdot 10^{-4} \cdot P) \cdot \sigma_D(\lambda_0) \quad \text{Gl. 26}$$

(P in mbar)

Innerhalb von 15% ergibt sich diese Gleichung auch aus der relativen Anfangsabsorption von OH bei verschiedenen Gesamtdrücken (vergl. Abbildung 14). Da die Effizienz der Druckverbreiterung für N_2 und O_2 innerhalb 15 % gleich ist⁷⁴, kann die Gleichung 26 sowohl für die Messungen in Stickstoff als auch in Luft verwendet werden. Die Effizienz von H_2O ist für die $Q_1(2)$ - Linie vergleichbar mit der von N_2 und O_2 ⁷⁴. Bei den verwendeten, relativ kleinen Wasserpartialdrücken (kleiner 15 mbar) ist dieser Einfluß vernachlässigbar.

Der gesamte Absolutfehler des verwendeten Absorptionquerschnittes setzt sich aus dem Fehler für $\sigma_D(\lambda_0)$ mit 5% und dem Fehler durch die Druckverbreiterung der Absorptionslinie mit ca. 15% zu insgesamt 20% zusammen. Dieser Fehler betrifft aber nur die absolute Konzentration der OH-Radikale. Die zeitlich aufgelöste, relative Konzentrationsänderung kann, abhängig vom Rauschen und Signalschwankungen, wesentlich genauer bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.4.).

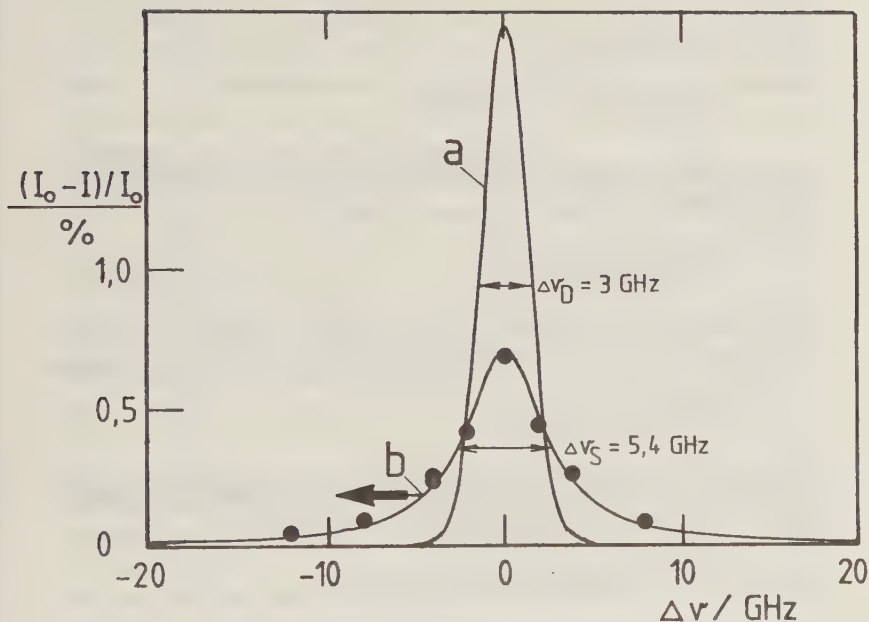
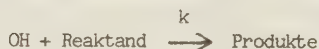


Abb. 15: Linienprofil der $Q_1(2)$ -Linie des OH-Radikals. Kurve a: Gaußprofil mit Dopplerbreite $\Delta \nu_D = 3 \text{ GHz}$ bei 2,6 mbar H_2O , gemessen in Fluoreszenz, OH-Radikale in Mikrowellenentladung erzeugt; Kurve b: Lorentzprofil mit Linienbreite $\Delta \nu_S$ bei 1000 mbar Luft und 10 mbar H_2O ; angepaßt an die Meßwerte (Symbol ●) der Anfangsabsorption (Skalierung linke Seite), OH-Radikale durch Wasserphotolyse mit ca. 50 mJ Ausgangsintensität (ArF-Laser, 193 nm) erzeugt.

4.3. Auswertung des zeitlich aufgelösten Absorptionssignals

Für die allgemeine Reaktion



gilt im Falle eines großen Reaktandenüberschusses das Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung:

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 * \exp(-t/\tau) \quad \text{Gl. 27}$$

wobei $[\text{OH}]_0$ die OH-Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ ist. Die Geschwindigkeitskonstante, k , der bimolekularen Reaktion wird dann aus Gleichung

$$\tau^{-1} = k * [\text{Reaktand}] \quad \text{Gl. 28}$$

erhalten. In Kombination mit dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 14) ergibt sich für das Differenzmeßsignal der Absorption:

$$(I_0 - I) = I_0 * (1 - \exp(-\sigma(\lambda_0) * L * [\text{OH}]_0 * \exp(-t/\tau))) \quad \text{Gl. 29}$$

Zur Auswertung wird Gleichung 29 umgeformt :

$$\ln(-\ln(1 - ((I_0 - I)/I_0))) / \sigma(\lambda_0) L = \ln[\text{OH}]_0 - t \tau^{-1} \quad \text{Gl. 30}$$

Durch Auftragen der linken Seite von Gleichung 30 gegen die Zeit t ergibt sich bei Reaktionen pseudo-erster Ordnung eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $\ln[\text{OH}]_0$ und der Steigung $-\tau^{-1}$. Die Auftragung der so bestimmten reziproken Lebensdauern (τ^{-1}) gegen unterschiedliche Reaktandenkonzentrationen liefert nach Gleichung 28 die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k als Steigung dieser Geraden.

Das im Speicheroszillographen aufgenommene Differenzabsorptionssignal $(I_0 - I)$ eines Abklingvorganges (Auflösung $256 * 256$ Datenpunkte) wird über eine IEEE-Bus Schnittstelle in den zur Auswertung benutzten Rechner (LSI 11/2) überspielt. Mit dem im Abschnitt 9.A4. angegebenen FORTRAN-Programm können mehrere Abklingvorgänge im Rechner aufsummiert werden (Unterprogramm "Phiein"). Im Normalfall werden 50 Abklingkurven aufsummiert. Der zur Auswertung nach Gleichung 30 benötigte Wert von I_0 wird

jeweils vor den Messungen der Abklingkurven bestimmt. Die Änderung von I_0 über die Zeit der Messung ist kleiner als 1%. Schwankungen werden durch Aufsummieren ausgeglichen. Der Wert von I_0 , die Absorptionsweglänge, L , und der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\lambda_0)$ werden im Unterprogramm "Parein" als Versuchsparameter zusammen mit den Angaben zur Konzentrationsbestimmung (siehe Abschnitt 9.A3. und Unterprogramm "Konz") dem Programm zur Auswertung zur Verfügung gestellt.

Das gemittelte Absorptionssignal kann mit dem Unterprogramm "Phiaus" auf dem Bildschirm des Oszillographen ausgegeben werden. Zum Normieren des 100 %-Transmissionswertes wird aus den Werten des akkumulierten Differenzabsorptionssignals bei $t > 10 \tau$ oder durch Verwendung der letzten 25 Datenpunkten vor Beginn der OH-Absorption ein Mittelwert gebildet, der von allen Datenpunkten subtrahiert wird (Unterprogramm "Uberec"). Anschließend werden die so behandelten Datenpunkte nach Gleichung 30 einer linearen Regression unterzogen⁷⁶ (Unterprogramm "Berech"). Ausgehend von dem Datenpunkt bei $t = 0$ wird die Gesamtzahl der für die Ausgleichsrechnung verwendeten Datenpunkte durch Maximierung des Korrelationskoeffizienten bestimmt. Eine graphische Darstellung im einfach-logarithmischen Maßstab der OH-Konzentration gegen die Zeit mit Ausgabe der Versuchsparameter und der ermittelten reziproken Lebensdauern wird mit den Unterprogrammen "Ploplo" und "Ausdru" auf dem Matrixdrucker erhalten. Das Programm wurde auf Richtigkeit mit synthetisch erzeugten Testfunktionen (Unterprogramm "Testbe") überprüft.

Bei der Auftragung der gemessenen reziproken Lebensdauern gegen die Reaktandenkonzentration ergibt sich statt Gleichung 28 folgende Beziehung :

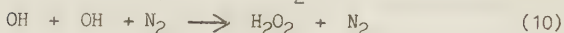
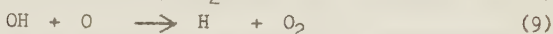
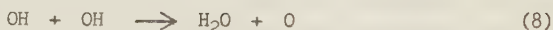
$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k \cdot [\text{Reaktand}] \quad \text{Gl. 31}$$

Der Achsenabschnitt τ_0^{-1} wird durch Nebenreaktionen von OH-Radikalen mit Verunreinigungen im Inertgas, durch Diffusion der OH-Radikale an die Wand und bei OH-Bildung aus H_2O_2 durch die Reaktion

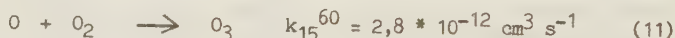


verursacht. Da jedoch während einer Meßreihe diese Einflüsse konstant gehalten werden (H_2O_2 -Konzentration, Gesamtdruck) oder konstant sind (Verunreinigungen im Inertgas), bewirken sie eine konstante Erhöhung der reziproken Lebensdauer und haben daher keinen Einfluß auf die Geschwin-

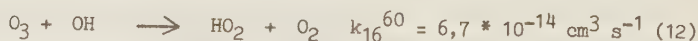
digkeitskonstante k . Radikal-Radikal-Reaktionen, wie z. B. die Reaktionen



haben bei den verwendeten OH-Konzentrationen (maximal 10^{10} cm^{-3}) nur einen sehr geringen Einfluß auf die gemessenen reziproken Lebensdauern (zur Messung wird der Bereich von 5 bis 15000 s^{-1} verwendet). Selbst wenn die Radikal-Radikal-Reaktionen mit Stoßzahl reagieren würden ($k = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), ergäbe dies eine maximale Erhöhung der reziproken Lebensdauer von 1 s^{-1} . Bei Messungen in Luft und der Benutzung von Wasser als OH-Radikalerzeuger (ArF, 193 nm, 5 mJ in der Absorptionszelle) werden durch O_2 Photolyse bei 1 atm Luft ca. $1,9 \cdot 10^{11} \text{ O-Atome/cm}^3$ erzeugt ($\sigma^{60} = 62,4 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$). Diese reagieren mit O_2 nach



mit einer Lebensdauer von weniger als 70 ns zu Ozon. Die gebildete Ozonkonzentration bewirkt durch Reaktion mit OH



eine Erhöhung der reziproken Lebensdauer um ca. $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Der gemessene Wert von $\tau_0^{-1} = 10 - 15 \text{ s}^{-1}$ in Luft und $3 - 10 \text{ s}^{-1}$ in Stickstoff bei Atmosphärendruck wird hauptsächlich durch Verunreinigungen im Inertgas erzeugt. Dafür spricht die Abnahme von τ_0^{-1} bei Verringerung des Gesamtdruckes.

Die Abbildung 16 zeigt eine Abklingkurve von OH in 1001 mbar Luft und 8 mbar H_2O bei einer Ausgangsintensität des Excimerlasers (ArF, 193 nm) von 25 mJ. Die OH-Konzentration ist logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen und über 50 Blitze gemittelt. Die eingezeichnete Gerade wird nach Gleichung 30 mit dem im Abschnitt 9.A4. angegebenen Programm berechnet. Bei der reziproken Lebensdauer von $14,8 \text{ s}^{-1}$ kann der exponentielle Abfall der OH-Konzentration über mehr als 2 Größenordnungen verfolgt werden. Die OH-Nachweisgrenze in diesem Experiment liegt bei $1,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert entspricht der dreifachen Standardabweichung der Streuung des I_0 -Wertes. Die durchschnittliche Nachweisgrenze für OH-Radikale in

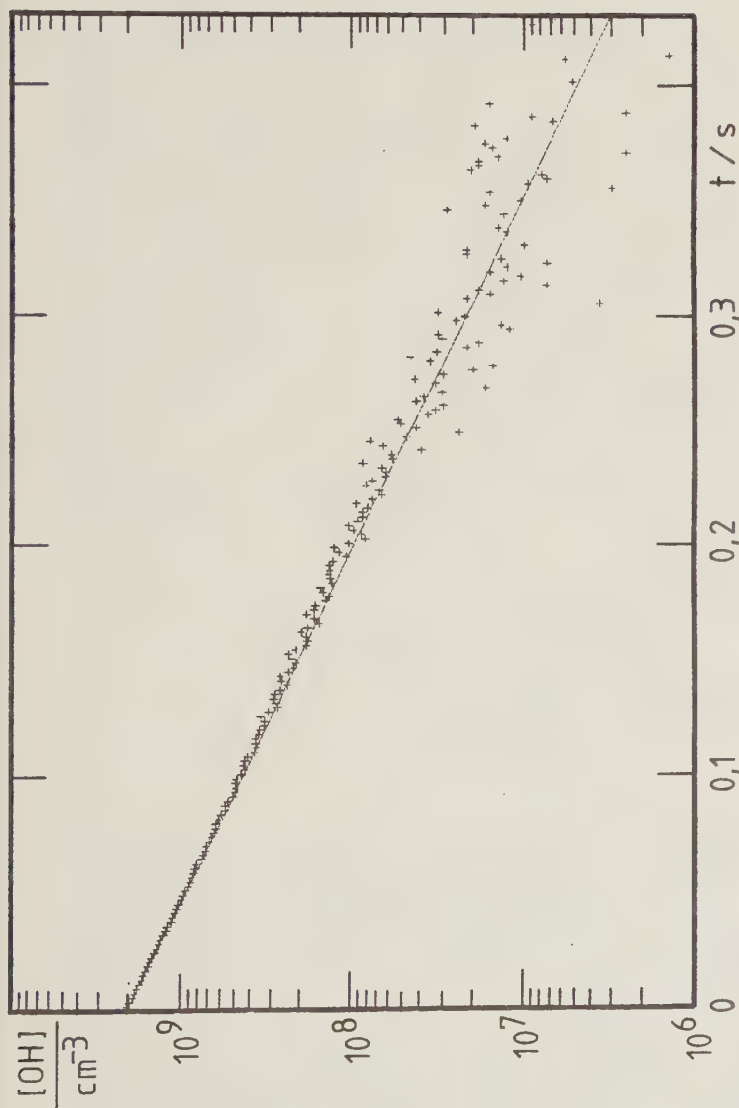


Abb. 16: Einfachlogarithmische Auftragung der OH-Konzentration gegen die Zeit. Versuchsbedingungen: 1001 mbar Luft, 8 mbar H_2O , 25 mJ Ausgangsintensität des ArF-Laser (193 nm). Die Steigung der eingezeichneten Ausgleichsgeraden entspricht einer reziproken Lebensdauer von $14,8 \text{ s}^{-1}$.

1000 mbar Luft oder Stickstoff beträgt $1,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

5. Meßergebnisse der untersuchten Reaktionen

Alle Messungen des zeitlich aufgelösten Differenzabsorptionssignales werden mit Reaktionsgemischen durchgeführt, bei denen ein mehr als 1000-facher, zeitlich konstanter Überschuß des Reaktanden gegenüber der OH-Konzentration vorliegt. Da zudem die Zeit für das Entstehen der OH-Radikale (Pulsdauer des Excimerlaser ca. 14 ns) verglichen mit dem Beobachtungszeitraum (bis zu 1 s) extrem kurz ist, kann für das zeitliche Verhalten der OH-Konzentration ein Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung, entsprechend Gleichung 27, angenommen werden. Das Differenzabsorptionssignal wird mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes, entsprechend der Gleichung 30, ausgewertet. Es wird bei allen Versuchsreihen durch Probemessungen direkt neben der $Q_1(2)$ -Linie der (0,0)-Bande des elektronischen Übergangs von $\text{OH}(A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi)$ sichergestellt, daß keine Fremdborption von Reaktionsprodukten das Zeitverhalten der OH-Absorption verfälscht. Reaktanden, die bei 308 nm absorbieren, stören nicht, da erstens die Konzentration zeitlich konstant ist und zweitens vor Beginn einer Messung bei eingestellter Konzentration das Differenzsignal optisch auf Null abgeglichen wird.

Die Abklingkurven des Differenzabsorptionssignals werden mit dem in Abschnitt 9.A4 angegebenen Programm gemittelt und ausgewertet. Bei nicht innerhalb des gesamten Beobachtungszeitraumes exponentiellem Abklingverhalten wird für die Bestimmung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale nur der exponentiell verlaufende Anfangsteil der Abklingkurve angepaßt. Als allgemeines Kriterium für die Anzahl der zur Auswertung benutzten Datenpunkte wird der Korrelationskoeffizient (größer als 0,998) benutzt.

Zur Bestimmung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante werden die reziproken Lebensdauern der OH-Radikale gegen den Reaktandenpartialdruck gemäß Gleichung 31 aufgetragen (siehe Abschnitt 4.3.). Die Steigung, die in allen Fällen mit einer Ausgleichsrechnung (Methode der kleinsten Abweichungsquadrate) bestimmt wird, ergibt die Geschwindigkeitskonstante.

Wenn nicht anders angegeben, wird bei den Messungen immer über 50 einzelne Abklingkurven gemittelt und die Absorption der $Q_1(2)$ -Linie bei 307,9956 nm in Linienmitte über einen Absorptionsweg von 151,256 m bei einer Strahlungsintensität im Bereich von 400 μW bis 1 mW (abhängig von der Qualität des Farbstoffes R6G im Ringlaser) gemessen. Wenn H_2O als

OH-Bildner dient, wird die ArF-Linie des Exoimerlasers (193 nm) zur Photolyse mit durchschnittlich 80 mJ Ausgangsleistung (entsprechend ca. 0,11 mJ/cm² im Beobachtungsraum) verwendet. Dient H₂O₂ als OH-Bildner, wird die KrF-Linie (248 nm) zur Photolyse mit durchschnittlich 90 mJ Ausgangsleistung (entsprechend ca. 0,17 mJ/cm² im Beobachtungsraum) verwendet.

Es werden Anfangskonzentrationen von $1,4 \cdot 10^{10}$ OH/cm³ bei 8 mbar H₂O (ArF, 193 nm) in N₂ und $8 \cdot 10^9$ OH/cm³ bei 8 μ bar H₂O₂ (KrF, 248 nm) in N₂ und eine Nachweisgrenze von durchschnittlich $1,5 \cdot 10^7$ OH/cm³ bei atmosphärischen Bedingungen erreicht. Die gemessenen reziproken Lebensdauern decken den Bereich von 2 bis 15000 s⁻¹ ab.

Die Akkumulation der Abklingkurven wird mit einer Frequenz von ca. 0,1 Hz bei langsam strömendem Reaktanden (2,2 l/min) durchgeführt. Die Einstellzeit der Konzentrationen der Reaktionsmischungen in der Langwegabsorptionszelle liegt bei ca. 1 Std. Die Konstanz der eingestellten Reaktandenpartialdrücke wird durch wiederholtes Messen der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale bei unveränderter Konzentrationsvorgabe überprüft.

In den folgenden Abschnitten werden die Meßergebnisse der untersuchten Reaktanden: Wasserstoff, Wasserstoffperoxid, Benzol, Kohlenmonoxid und Acetylen vorgestellt.

5.1. OH + H₂

Zur Untersuchung der Reaktion



werden drei Meßreihen bei unterschiedlichem Gesamtdruck und Inertgas (Stickstoff und synth. Luft) durchgeführt. Die Meßbedingungen sind aus Tabelle 6 ersichtlich.

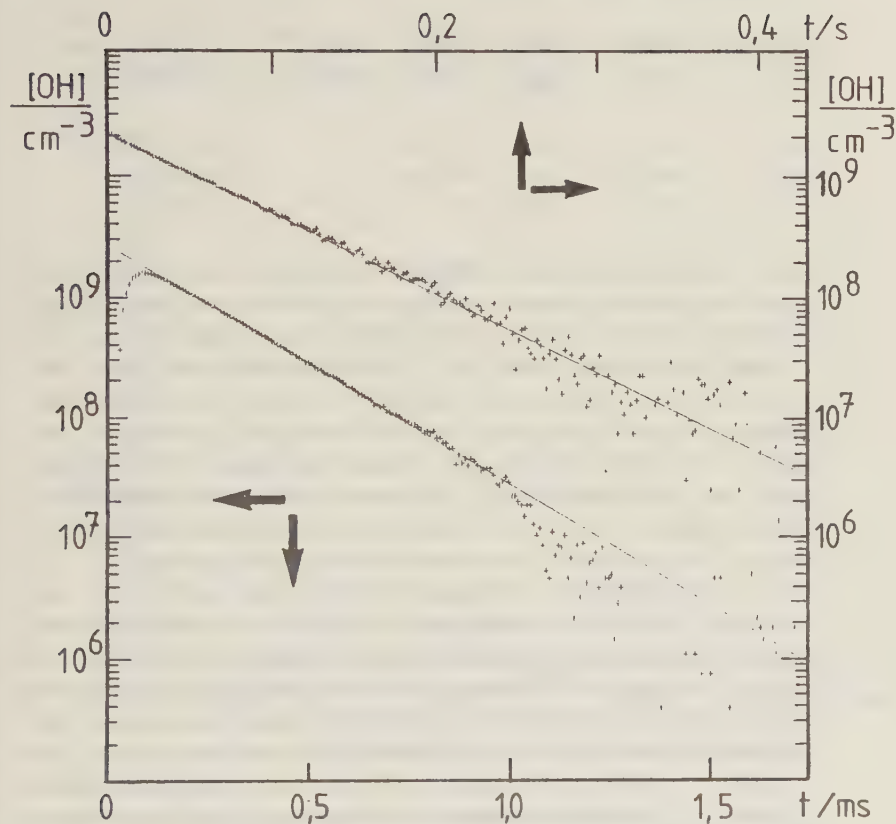


Abb. 17: Einfachlogarithmische Auftragung der OH-Konzentration gegen die Zeit. Die eingezeichneten Geraden sind Ausgleichsgeraden. OH-Bildung durch ArF-Laser-Photolyse (193 nm) von H_2O . Obere Kurve (obere Zeitachse und Skalierung rechte Seite): 1001 mbar Luft, 8 mbar H_2O , $\tau^{-1} = 14,8 \text{ s}^{-1}$; untere Kurve (untere Zeitachse und Skalierung linke Seite): 1002 mbar N_2 , 7,6 mbar H_2O , 32 mbar H_2 , $\tau^{-1} = 4533 \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 6 : Meßbedingungen und Ergebnisse der Reaktion $\text{OH} + \text{H}_2$ bei $T = (300 \pm 1) \text{ K}$.

Inertgas	P(gesamt) mbar	P(H_2O) mbar	P(H_2) mbar	Zahl der Mess.	$k_{13} \pm 3\sigma$ $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
N_2	1003	7,6	0 - 33	5	$6,61 \pm 0,1$
N_2	120	0,9	0 - 11,7	6	$6,09 \pm 0,4$
Luft	1001	8,6	0 - 11,3	4	$6,93 \pm 0,3$

Die Abbildung 17 zeigt zwei Konzentrationsverläufe einfachlogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Die obere Abklingkurve (obere Zeitskala und Konzentrationsskala auf der rechten Seite) zeigt das exponentielle Abklingen der OH-Konzentration über 2 Größenordnungen in 1001 mbar Luft und 8 mbar H_2O . Die untere Kurve (untere Zeitskala und Konzentrationsskala auf der linken Seite) zeigt bei Zusatz von 32 mbar H_2 zu 1002 mbar N_2 und 7,6 mbar H_2O rein exponentielles Abklingen der OH-Konzentration bis zur Nachweisgrenze. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade hat eine Steigung von 4533 s^{-1} . Der gekrümmte Anstieg in den ersten 100 μs ist auf die Anstiegszeit der Detektoranordnung zurückzuführen.

Bei den Meßreihen wird der Wasserstoffpartialdruck von 0 bis 33 mbar variiert. Ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Lebensdauer und der Wasserstoffkonzentration ist aus Abbildung 18 ersichtlich. In dieser Abbildung ist der besseren Übersichtlichkeit halber die reziproke Lebensdauer gegen den Wasserstoffpartialdruck doppeltlogarithmisch aufgetragen. Eingezeichnet sind die Meßpunkte aller drei Meßreihen ($\square$: 120 mbar N_2 , $\circ$: 1003 mbar N_2 und $\bullet$: 1001 mbar Luft). Die eingezeichnete Gerade ist die Ausgleichsgerade durch alle Meßpunkte mit Ausnahme des obersten. Er liegt gut auf der schematisch eingezeichneten strichpunkttierten Linie, die sich der reziproken Anstiegszeit der Detektoranordnung, die als gestrichelte Waagerechte bei 25000 s^{-1} eingezeichnet ist, anschmiegt. Die Abweichung der zwei oberen Meßpunkte ist auf den verfälschenden Einfluß der Anstiegszeit der Detektoranordnung zurückzuführen. Der in der Ausgleichsgeraden enthaltene Ordinatenabschnitt ($\tau^{-1} = 5,7 \text{ s}^{-1}$) macht sich in dem gewählten Bereich der Auftragung nicht als Krümmung bemerkbar.

Die für die verschiedenen Meßbedingungen errechneten Geschwindigkeitskonstanten mit dreifacher Standardabweichung sind in der letzten Spalte von Tabelle 6 angegeben. Innerhalb der Streuung der Werte kann kein

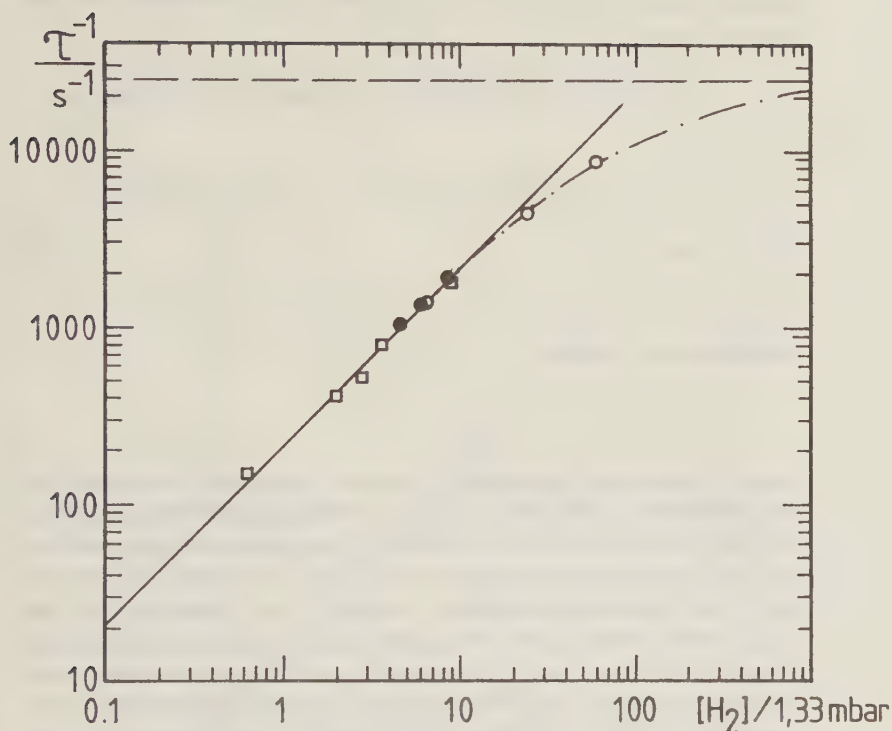


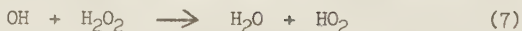
Abb. 18: Doppeltlogarithmische Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale gegen die Wasserstoffkonzentration. Versuchsbedingungen: □ 120 mbar N_2 , 0,9 mbar H_2O ; ○ 1003 mbar N_2 , 7,6 mbar H_2O ; ● 1001 mbar Luft, 8,6 mbar H_2O . Die eingezeichnete Gerade ist die Ausgleichsgerade aller Meßpunkte mit Ausnahme des obersten. Gestrichelte Waagerechte entspricht der reziproken Anstiegszeit der Detektoranordnung. Strichpunktierte Linie zeigt schematisch den Einfluß der reziproken Anstiegszeit der Detektoranordnung auf die gemessene reziproke Lebensdauer.

Unterschied festgestellt werden. Faßt man daher alle Meßergebnisse zusammen, so erhält man eine mittlere Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion 13 von:

$$k_{13} = (6,61 \pm 0,24) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ für } 300 \pm 1 \text{ K in N}_2 \text{ und Luft.}$$

5.2. OH + H₂O₂

Die Messung der Reaktion



ergibt sich aus der Verwendung von H₂O₂ als OH-Bildner (Photolyse mit KrF-Excimerlaser, 248 nm). Der H₂O₂-Sättigungsdampfdruck der 88 % H₂O₂/H₂O -Mischung ergibt sich bei der verwendeten Sättigertemperatur von 298 K zu 2,10 mbar (siehe Abschnitt 2.6.). Der Anteil von Wasser, der bei der Sättigung mitverdampft, ist ca. 14 mal größer als der des H₂O₂. Jedoch kann bei der Photolysewellenlänge von 248 nm aus H₂O kein OH gebildet werden. Da die Übereinstimmung der aus dem Absorptionsquerschnitt berechneten (siehe Abschnitt 3.2.) photolytisch gebildeten OH-Konzentration mit der experimentell gefundenen (siehe Abschnitt 5.) gut ist, wird kein wesentlicher Zerfall (kleiner 10%) des H₂O₂ in Wasser und Sauerstoff angenommen. Die Oberfläche der Edelstahlteile ist im Vergleich zur Glasoberfläche gering.

Die Reaktion 7 verläuft nach pseudo-erster Ordnung, da nur ein kleiner Teil (0,1 %) des H₂O₂-Partialdruckes zu OH-Radikalen photolysiert wird und daher ein überschuß von H₂O₂ gewährleistet ist (siehe Abschnitt 3.2.). Entsprechend werden exponentielle Abklingkurven von OH-Radikalen über 2 Größenordnungen beobachtet. Da Messungen der reziproken Lebensdauer bei vielen verschiedenen Versuchsbedingungen im Bereich von 26 mbar bis 1024 mbar Luft und 10 mbar - 1480 mbar N₂ vorliegen, aber zumeist keine Meßreihen bei gleichem Gesamtdruck, werden alle Meßwerte im Bereich von 1,7 bis 22 · 10⁻³ mbar H₂O₂-Partialdruck zusammen in Abbildung 19 dargestellt. Die benutzte Energie des KrF-Excimerlaser wird von 40 mJ - 160 mJ variiert. Alle gemessenen reziproken Lebensdauern

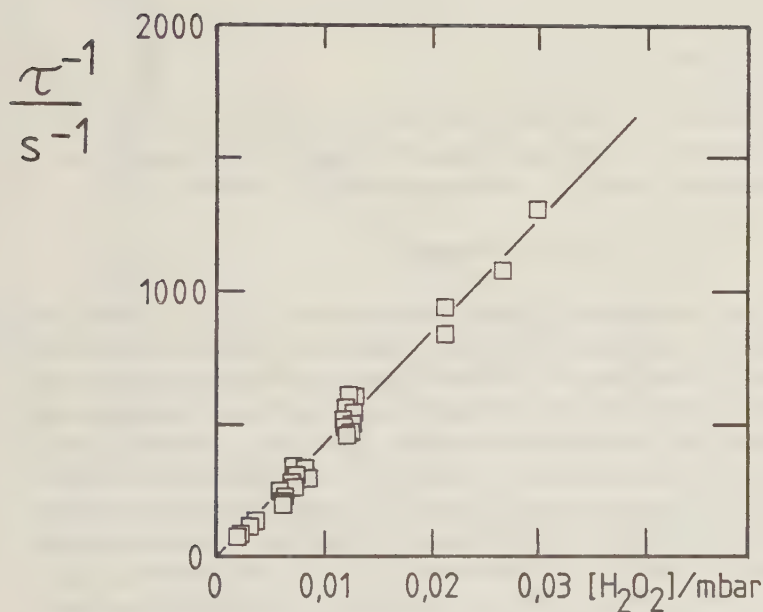


Abb. 19: Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale gegen die H_2O_2 -Konzentration. Meßbedingungen von 26 - 1024 mbar Luft und 10 - 1480 mbar N_2 , KrF-Laserintensität (248 nm) von 40 - 160 mJ. Die eingezeichnete Gerade entspricht einer Ausgleichsgeraden aller Meßpunkte.

können gut durch eine Ausgleichsgerade beschrieben werden. Die aus der Steigung errechnete Geschwindigkeitskonstante mit dreifacher Standardabweichung ergibt

$k_7 = (1,79 \pm 0,15) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $T = (299 \pm 2) \text{ K}$
für 10 - 1480 mbar N_2 und 26 - 1024 mbar Luft.

5.3. OH + C_6H_6

Die Reaktion von OH-Radikalen mit Benzol (Reaktion 14) wird bei Atmosphärendruck in Luft und Stickstoff mit H_2O_2 als OH-Bildner (KrF-Excimerlaser, 248 nm, 110 mJ Ausgangsintensität) untersucht.



Bei der eingestellten Sättigungstemperatur von $-1,2^\circ\text{C}$ beträgt der Dampfdruck von Benzol 29,476 mbar. Während der Beobachtungszeit wird sowohl in Luft als auch in Stickstoff exponentielles Abklingen der OH-Radikale beobachtet. Die Abbildung 20 zeigt das lineare Konzentrations-Zeitverhalten in einfachlogarithmischer Darstellung. Die obere, langsamere Abklingkurve wird in 1024 mbar N_2 , $17 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2O_2 und $20 \cdot 10^{-3}$ mbar Benzol beobachtet. Über 2 - 2,5 Größenordnungen kann die OH-Konzentration bis zur Nachweisgrenze verfolgt werden. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade hat eine Steigung von 1302 s^{-1} . Vergleichbar exponentiell ist die untere Meßkurve in Abbildung 20, die bei 1024 mbar Luft, $17 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2O_2 und 0,15 mbar Benzol mit einer Steigung von 4193 s^{-1} beobachtet wird. Die Meßbedingungen und Ergebnisse der beiden Meßreihen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7 : Meßbedingungen und Ergebnisse der Reaktion $\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6$ bei $T = (298 \pm 1) \text{ K}$.

Inertgas	P(gesamt) mbar	P(H_2O_2) 10^{-3} mbar	P(C_6H_6) mbar	Anzahl der Mess.	$k_{19} \pm 3\sigma$ $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
N_2	1024	17	0 - 0,15	7	$9,92 \pm 0,60$
Luft	1024	17	0 - 0,15	5	$9,32 \pm 0,83$

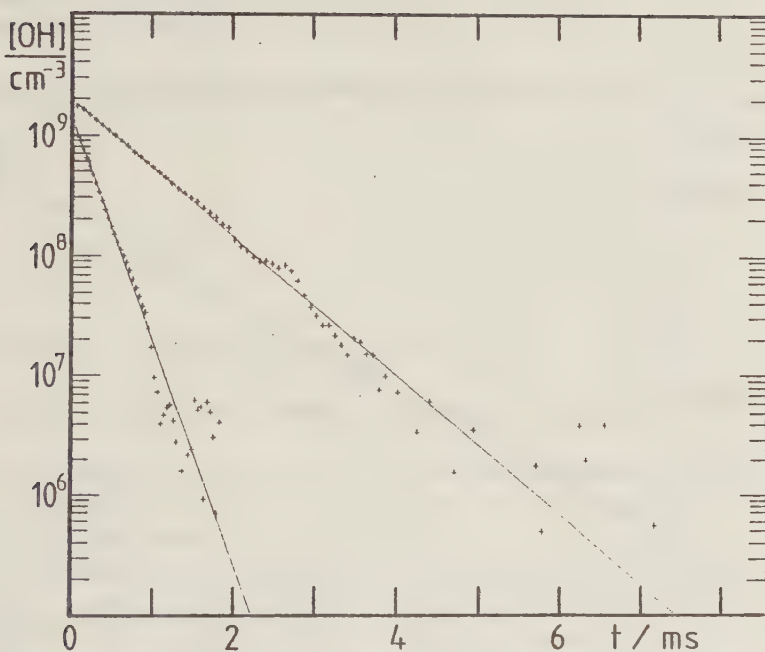


Abb. 20: Einfachlogarithmische Auftragung der OH-Konzentration gegen die Zeit. Die eingezeichnete Geraden sind Ausgleichsgeraden. OH-Bildung durch KrF-Laser-Photolyse (248 nm) von H_2O_2 . Versuchsbedingungen: obere Abklingkurve: 1024 mbar N_2 , 0,017 mbar H_2O_2 , 0,020 mbar Benzol, $\tau^{-1} = 1302 \text{ s}^{-1}$; Untere Abklingkurve: 1024 mbar Luft, 0,017 mbar H_2O_2 , 0,15 mbar Benzol, $\tau^{-1} = 4193 \text{ s}^{-1}$.

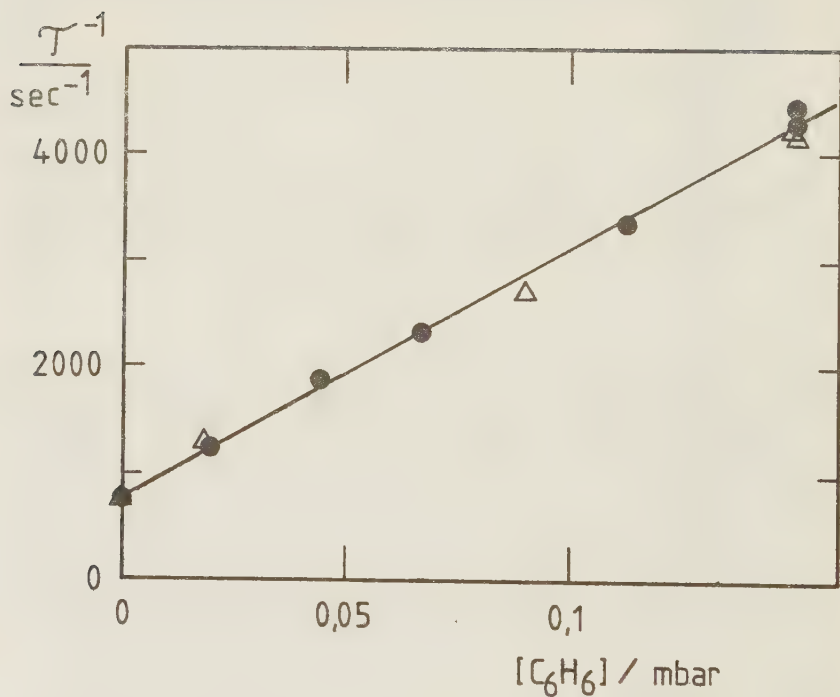


Abb. 21 Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale gegen die Benzolkonzentration. Die eingezeichnete Gerade ist eine Ausgleichsgerade aller Meßpunkte. Versuchsbedingungen: ● 1024 mbar N_2 , 0,017 mbar H_2O_2 ; Δ 1024 mbar Luft, 0,017 mbar H_2O_2 .

Die Abbildung 21 zeigt die Auftragung der reziproken Lebensdauer gegen den Benzolpartialdruck. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade umfaßt die Meßpunkte in Luft und in Stickstoff, da beide Meßreihen sich nicht signifikant unterscheiden. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 14 ergibt für 1024 mbar N_2 und 1024 mbar Luft den Wert :

$$k_{14} = (9,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{bei } (298 \pm 1) \text{ K.}$$

5.4. OH + CO

Die Reaktion von OH-Radikalen mit Kohlenmonoxid



wird in Stickstoff mit H_2O_2 und H_2O als OH-Bildner im Druckbereich von 8,6 - 1480 mbar und in Luft mit H_2O_2 als OH-Bildner im Druckbereich von 21 - 1012 mbar untersucht.

Die Abbildung 22 zeigt die halblogarithmisch aufgetragene OH-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit für zwei Abklingkurven. Die obere Kurve wurde in 1012 mbar Luft bei $12 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2O_2 und 0,54 mbar CO aufgenommen. Sie zeigt sehr gut exponentielles Abklingen der OH-Konzentration über 2,5 Größenordnungen bis zur Nachweisgrenze, die bei diesem Versuch bei $5 \cdot 10^6$ OH/cm³ liegt. Der Korrelationskoeffizient der eingezeichneten Ausgleichsgeraden beträgt 0,99996 bei einer Steigung von 3830 s⁻¹. Die untere, steilere Kurve, die sich in N_2 ergibt (Meßbedingungen: 1012 mbar N_2 ; $22 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2O_2 ; 1,45 mbar CO), zeigt auch exponentielles Verhalten bis zur Nachweisgrenze. Bei allen Meßreihen werden exponentielle Abklingkurven erhalten. Die Meßbedingungen für die Messungen in Luft sind in Tabelle 8, die für die Messungen in Stickstoff in Tabelle 9 angegeben.

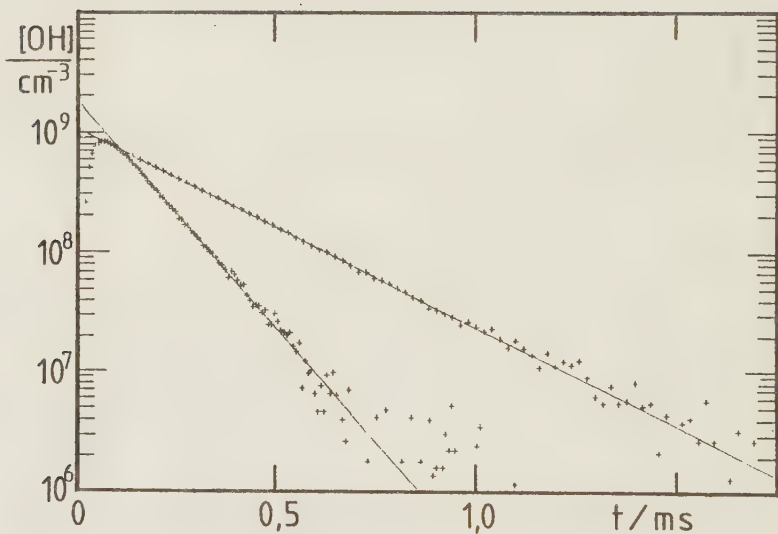


Abb. 22: Einfachlogarithmische Auftragung der OH-Konzentration gegen die Zeit. Die eingezeichnete Geraden sind Ausgleichsgeraden. OH-Bildung durch KrF-Laser-Photolyse (248 nm) von H_2O_2 . Versuchsbedingungen: obere Abklingkurve: 1012 mbar Luft, 0,012 mbar H_2O_2 , 0,54 mbar CO, $\tau^{-1} = 3820 \text{ s}^{-1}$; Untere Abklingkurve: 1012 mbar N_2 , 0,022 mbar H_2O_2 , 1,45 mbar CO, $\tau^{-1} = 8664 \text{ s}^{-1}$.

Tabelle 8: Meßbedingungen und Ergebnisse für OH + CO + Luft bei T = (298 ± 2) K.

P(gesamt) mbar	P(H ₂ O ₂)* 10 ⁻³ mbar	P(CO) mbar	k ₁₅ ± 3σ 10 ⁻¹³ cm ³ s ⁻¹
1012	12	0 - 1,6	2,59 ± 0,12
415	12	0 - 1,77	2,14 ± 0,20
133	7	0 - 0,62	1,78 ± 0,10
21	2	0 - 0,1	1,59 ± 0,18

* P(H₂O) ca. 14 mal höher als die jeweilige H₂O₂ - Konzentration

Tabelle 9: Meßbedingungen und Ergebnisse für OH + CO + N₂ bei T = (299 ± 2) K.

P(gesamt) mbar	P(H ₂ O ₂) 10 ⁻³ mbar	P(H ₂ O) mbar	P(CO) mbar	k ₁₅ ± 3σ 10 ⁻¹³ cm ³ s ⁻¹
1480	30	*	0 - 1,7	2,51 ± 0,32
1012	22	*	0 - 2,3	2,12 ± 0,25
1011	-	8	0 - 2,6	2,10 ± 0,20
1003	-	7,3;12,8	0 - 1,5	2,22 ± 0,35
988	14	*	0 - 1,6	2,21 ± 0,20
387	27	*	0 - 1,64	2,08 ± 0,14
347	21	*	0 - 1,3	2,00 ± 0,13
132	8	*	0 - 0,61	1,79 ± 0,06
40	8	*	0 - 0,18	1,67 ± 0,19
8,6	4	*	0 - 0,07	1,38 ± 0,15

* ca. 14 mal höher als die jeweilige H₂O₂ -Konzentration

Die Abbildungen 23 und 24 zeigen die einzelnen gemessenen reziproken Lebensdauern gegen die CO-Konzentration aufgetragen. Die Datenpunkte der einzelnen Meßreihen sind der besseren Übersicht halber um den der jeweiligen Ausgleichsgerade entsprechenden Ordinatenabschnitt verschoben, so daß alle Geraden durch den Ursprung verlaufen (siehe Legende Abbildung 23 und 24). Für alle vier Meßreihen bei 1012, 1011, 1003 und 988 mbar N₂ ist eine gemeinsame Ausgleichsgerade eingezeichnet. Die aus der Steigung der Geraden der jeweiligen Meßreihe sich ergebende Geschwindigkeitskonstante für die unterschiedlichen Gesamtdrücke sind in der letzten Spalte

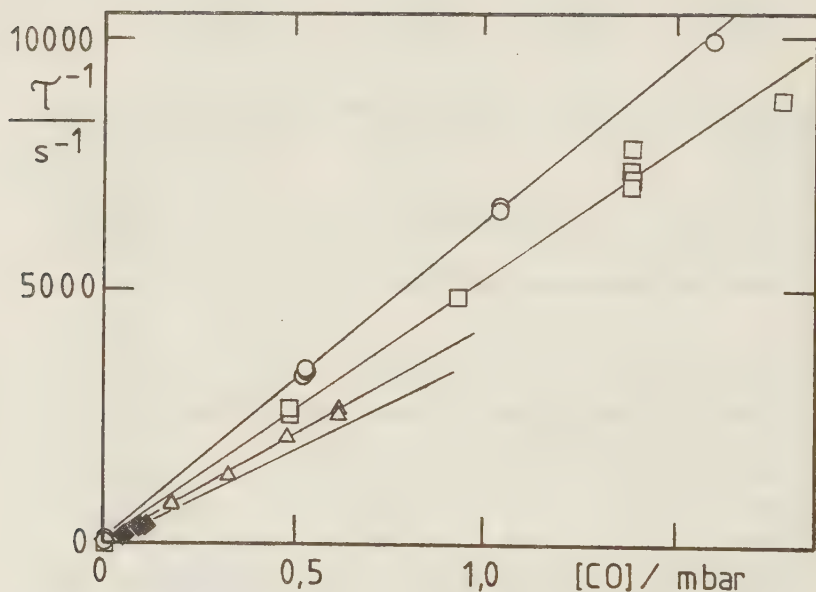


Abb. 23: Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale gegen die CO-Konzentration in Luft. Die eingezeichneten Geraden sind Ausgleichsgeraden der jeweiligen Meßreihe, die zusammen mit den Meßpunkten um den angegebenen Ordinatenabschnitt (Offset) verschoben sind. Versuchsbedingungen: ○ 1012 Luft, 0,012 mbar H_2O_2 , 611 s^{-1} Offset; □ 415 mbar Luft, 0,012 mbar H_2O_2 , 583 s^{-1} Offset; △ 133 mbar Luft, 0,007 mbar H_2O_2 , 291 s^{-1} Offset; ◆ 21 mbar Luft, 0,002 mbar H_2O_2 , 84 s^{-1} Offset.

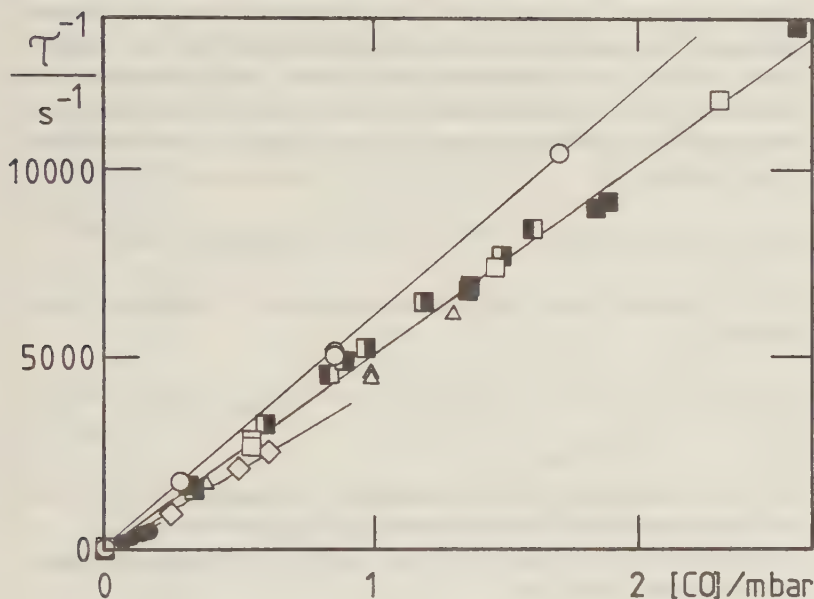


Abb. 24: Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale gegen die CO-Konzentration in N_2 . Die eingezeichneten Geraden sind Ausgleichsgeraden, die zusammen mit den Meßpunkten um den angegebenen Ordinatenabschnitt (Offset) verschoben sind. Die steilste Gerade umfaßt die Meßwerte $\circ$ bei 1480 mbar N_2 , 0,030 mbar H_2O_2 , 1640 s^{-1} Offset, die mittlere Gerade die Meßwerte: $\square$ bei 1012 mbar N_2 , 0,022 mbar H_2O_2 , 1110 s^{-1} Offset; $\blacksquare$ bei 1011 mbar N_2 , 8 mbar H_2O , 11 s^{-1} Offset; $\blacksquare$ bei 1003 mbar N_2 , 7,3 und 12,8 mbar H_2O , 17 s^{-1} Offset und $\blacksquare$ bei 988 mbar N_2 , 0,014 mbar H_2O_2 , 615 s^{-1} Offset und die flachste Gerade die Meßwerte $\diamond$ bei 132 mbar N_2 , 0,008 mbar H_2O_2 , 283 s^{-1} Offset. Keine Ausgleichsgeraden sind eingezeichnet für: $\triangle$ 347 mbar N_2 , 0,021 mbar H_2O_2 , 914 s^{-1} Offset und $\bullet$ 40 mbar N_2 , 0,008 mbar H_2O_2 , 300 s^{-1} Offset.

der Tabellen 8 und 9 wiedergegeben.

Sowohl in Luft als auch in N_2 ist eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu erkennen, die in 1480 mbar N_2 noch nicht ihren Hochdruckgrenzwert erreicht hat. Die Abbildung 25 zeigt die lineare Auftragung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gegen den Gesamtdruck. Aufgrund der Streuung der Werte werden Ausgleichsgeraden zur Beschreibung der Druckabhängigkeit in diesem Bereich berechnet. Die eingezeichnete gestrichelte Gerade ist eine Ausgleichsgerade der gemessenen Werte in N_2 :

$$k(N_2) = (1,65 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \cdot (1 + 3,36 \cdot 10^{-4} / \text{mbar} [N_2]) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Gl. 32

Die durchgezogene Gerade ist eine Ausgleichsgerade der gemessenen Werte in Luft:

$$k(\text{Luft}) = (1,63 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \cdot (1 + 6,02 \cdot 10^{-4} / \text{mbar} [\text{Luft}]) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Gl. 33

Die in den Gleichungen 32 und 33 angegebenen Fehlergrenzen sind die aus der Streuung der Einzelmessungen abgeschätzten Gesamtfehler.

Für Atmosphärendruck N_2 ergibt sich eine gemittelte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $OH + CO$:

$$k_{15}(N_2) = (2,16 \pm 0,18) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

und bei Atmosphärendruck Luft :

$$k_{15}(\text{Luft}) = (2,59 \pm 0,12) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

bei $T = (299 \pm 2) \text{ K}$.

5.5. $OH + C_2H_2$

Die Reaktion von OH-Radikalen mit Acetylen (Reaktion 16) wird in Stickstoff, in Luft und in Stickstoff mit variiertem Sauerstoffgehalt untersucht.

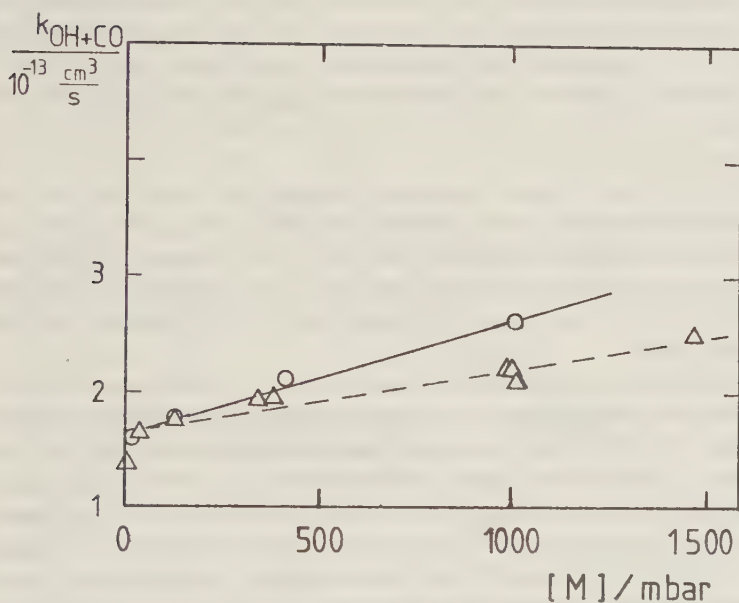


Abb. 25: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit CO gegen den Inertgasdruck. Δ Messungen in N_2 , gestrichelte Ausgleichsgerade; $\circ$ Messungen in Luft, durchgezogene Ausgleichsgerade.



Als OH-Bildner werden bei den Messungen in N_2 sowohl H_2O_2 (KrF-Excimerlaser, 248 nm) als auch H_2O (ArF-Excimerlaser, 193 nm) verwendet. Es werden innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen keine Unterschiede bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Bei Messungen in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Luft}$ -Gemischen (ArF, 193 nm) wird jedoch eine Erhöhung der Anfangskonzentration von OH beobachtet, die durch sekundäre Reaktionen der Photolyseprodukte von C_2H_2 erklärt werden kann. Deshalb werden Messungen in Gegenwart von Sauerstoff mit H_2O_2 als OH-Bildner (KrF, 248 nm) durchgeführt, da bei 248 nm keine Photolyse von C_2H_2 beobachtet wird.

Die Abbildung 26 zeigt in einfachlogarithmischer Darstellung die OH-Konzentration gegen die Zeit aufgetragen. Es sind drei Abklingkurven bei verschiedenen Meßbedingungen dargestellt (○: 61 mbar N_2 , $5 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2O_2 und 0,556 mbar C_2H_2 ; ●: 61 mbar N_2 , $5 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2O_2 , 0,556 mbar C_2H_2 und 0,023 mbar O_2 ; + : 133 mbar Luft, $8 \cdot 10^{-3}$ mbar H_2O_2 und 0,40 mbar C_2H_2).

Die Abklingkurve in N_2 ohne O_2 -Zusatz (Symbol ○) zeigt biexponentielles Verhalten. Die Krümmung in der einfachlogarithmischen Auftragung (Abbildung 26) liegt deutlich oberhalb der Nachweisgrenze von OH. Bei O_2 -Zusatz (Symbol ●) verstärkt sich der Anteil der e-Funktion zu längeren Zeiten, wobei die Steigung dieser e-Funktion bei sonst gleichen Meßbedingungen größer wird. Bei Zusatz größerer Mengen O_2 (Symbol +, Messung in Luft) ist der exponentielle Teil zu kürzeren Reaktionszeiten nicht mehr erkennbar, das gesamte Abklingen wird nun durch eine einzige exp.-Funktion beschrieben. Da bei Messungen in N_2 - O_2 Gemischen sekundäre, OH-bildende Prozesse einen Einfluß haben (auf deren Auswertung und in Abschnitt 5.5.1. und 5.5.2. eingegangen wird), werden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{16} nur die Messungen in N_2 betrachtet. Diese Abklingkurven werden durch Subtraktion der zweiten e-Funktion um die OH-Rückbildung korrigiert. Als reziproke Lebensdauer wird somit die Steigung des zu kurzen Reaktionszeiten exponentiell abklingenden Teiles verwendet. Die Tabelle 10 zeigt die Meßbedingungen und Ergebnisse der Versuche in N_2 . Der Gesamtdruck wird von 17 - 1028 mbar variiert.

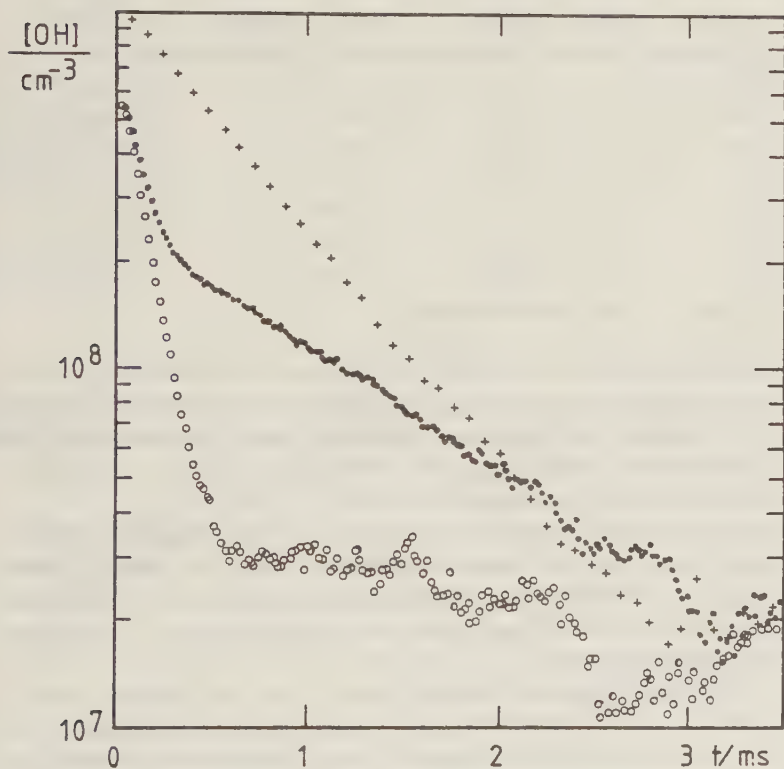


Abb. 26: Einfachlogarithmische Auftragung der OH-Konzentration gegen die Zeit. OH-Bildung durch KrF-Laser-Photolyse von H_2O_2 . Versuchsbedingungen: + 133 mbar Luft, 0,008 mbar H_2O_2 , 0,40 mbar C_2H_2 ; ● 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 , 0,556 mbar C_2H_2 , 0,023 mbar O_2 ; ○ 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 , 0,556 mbar C_2H_2 .

Tabelle 10: Meßbedingungen und Ergebnisse der Reaktion $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$ in N_2 bei $T = (299 \pm 2) \text{ K}$.

P(gesamt) mbar	$\text{P}(\text{H}_2\text{O}_2)$ 10^{-3} mbar	$\text{P}(\text{H}_2\text{O})$ mbar	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_2)$ mbar	Anzahl der Mess.	$k_{16} \pm 3\sigma$ $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
1028	12	*	0 - 1,5	5	$8,11 \pm 0,73$
998	-	8,8	0 - 0,6	9	$8,26 \pm 0,62$
136	-	1,2	0 - 0,9	5	$6,39 \pm 0,56$
133	-	0,4	0 - 0,1	3	$7,08 \pm 0,65$
61	6	*	0 - 0,56	4	$6,08 \pm 0,62$
19	-	0,31; 0,43	0 - 0,06	4	$3,31 \pm 0,65$
17	-	0,3	0 - 0,06	6	$4,12 \pm 0,76$

* $\text{P}(\text{H}_2\text{O})$ ca 14 mal höher als $\text{P}(\text{H}_2\text{O}_2)$

In den Abbildungen 27 und 28 sind die reziproken Lebensdauern der einzelnen Meßreihen gegen die C_2H_2 -Konzentration aufgetragen. Es ergeben sich innerhalb der Streuung der Meßpunkte lineare Zusammenhänge. Die eingezeichneten Ausgleichsgeraden umfassen ein oder zwei Meßreihen (siehe Legende der Abbildungen 27 und 28).

Da die reziproken Lebensdauern aus den um die zweite Exponentialfunktion durch Subtraktion bereinigten Abklingkurven ermittelt werden, können reziproke Lebensdauern berechnet werden, die größer sind als es der Anstiegszeit (25000 s^{-1}) der Detektoren entspricht, so z.B. in Abbildung 27 der Wert mit 30000 s^{-1} .

In der letzten Spalte von Tabelle 10 sind die aus den Steigungen (Abbildungen 27 und 28) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten angegeben. Es ist eine deutliche Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{16} im gesamten gemessenen Druckbereich von 17 - 1028 mbar N_2 ersichtlich. Die Abbildung 29 zeigt eine doppeltlogarithmische Darstellung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gegen den N_2 -Druck. Die in Abbildung 29 eingezeichnete Kurve wird mit Gleichung 34 berechnet. Die Anpassung an die Meßwerte dieser Arbeit erfolgt durch Vorgabe von $F = 0,6$ und Variation des Niederdruckgrenzwertes k_0 und des Hochdruckgrenzwertes k_{00} der Geschwindigkeitskonstanten. Es ergibt sich die beste Anpassung im untersuchten Druckbereich von 14 - 1024 mbar N_2 mit :

$$k_0 = 5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{00} = 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

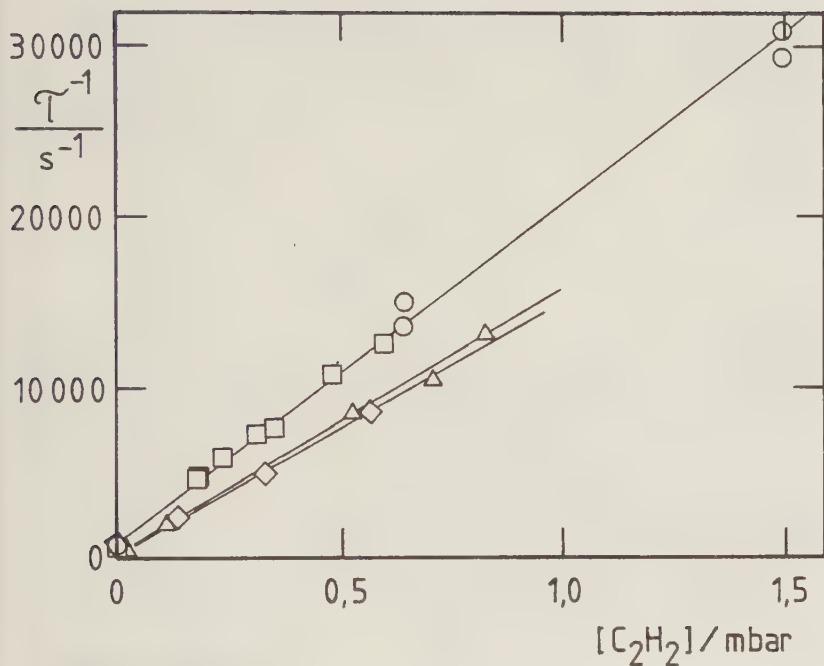


Abb. 27: Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale gegen die C_2H_2 -Konzentration in N_2 . Die eingezeichneten Geraden sind Ausgleichsgeraden der Meßreihen. Die steilste Gerade umfaßt die Meßreihen bei 1028 mbar N_2 und bei 988 mbar N_2 . Versuchsbedingungen: ○ 1028 mbar N_2 , 0,012 mbar H_2O_2 ; □ 998 mbar N_2 , 8,8 mbar H_2O ; △ 136 mbar N_2 , 1,2 mbar H_2O ; ◇ 61 mbar N_2 , 0,006 mbar H_2O_2 .

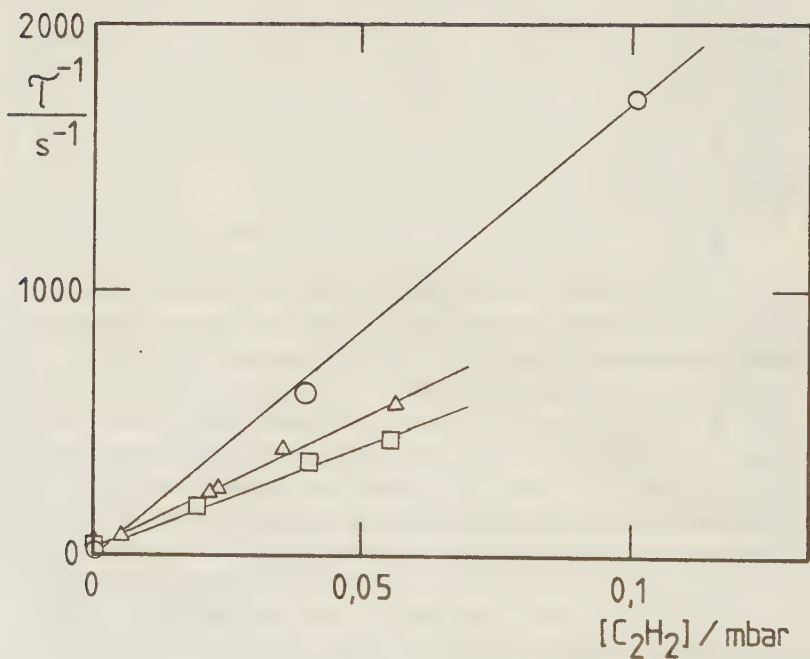


Abb. 28: Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale gegen die C_2H_2 -Konzentration in N_2 . Die eingezeichneten Geraden sind Ausgleichsgeraden der Meßreihen. Versuchsbedingungen: ○ 133 mbar N_2 , 0,4 mbar H_2O ; □ 19 mbar N_2 , 0,31 und 0,43 mbar H_2O ; △ 17 mbar N_2 , 0,3 mbar H_2O .

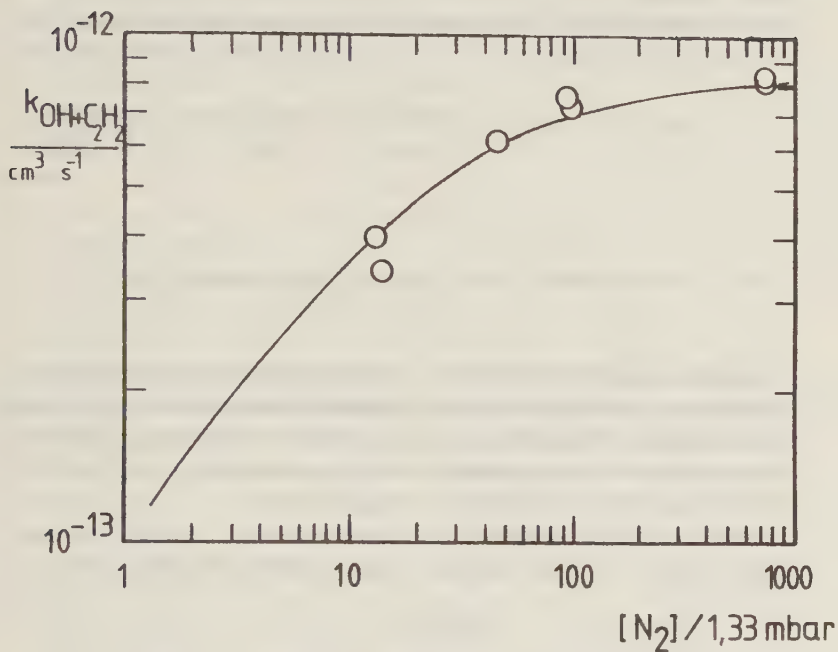


Abb. 29: Doppeltlogarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit C_2H_2 gegen den N_2 -Druck. Der eingezeichnete Kurvenverlauf entspricht der an die Meßwerte angepaßten Gleichung 34 (siehe Text).

$$k_{16} = k_0 [M] / (1 + k_0 [M] / k_{00}) * F \quad (1 / (1 + (\log k_0 [M] / k_{00})^2)) \quad \text{Gl. 34}$$

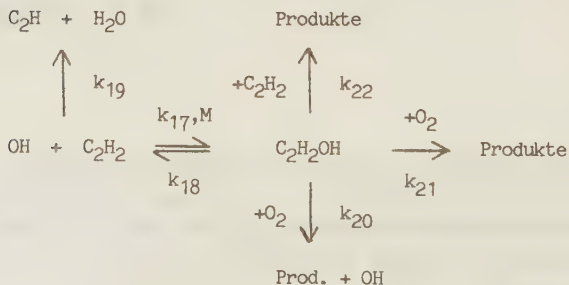
Für die Meßreihen bei 998 und 1028 mbar N_2 ergibt sich eine gemittelte Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{16}(N_2) = (8,2 \pm 0,5) * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ bei } T = (299 \pm 2) \text{ K.}$$

5.5.1. Reaktionsmodell in N_2 und in N_2 bei O_2 -Zusatz

Das nichtexponentielle Verhalten der Abklingkurven von OH in N_2 und die Veränderung der Nichtexponentialität bei Sauerstoffzusatz kann durch einen Reaktionsmechanismus beschrieben werden, wenn die möglichen Reaktionen der im Überschuß vorhandenen Reaktionspartner (C_2H_2 , O_2) mit OH und dem gebildeten C_2H_2OH -Addukt einbezogen werden.

Insgesamt erscheint folgender Mechanismus notwendig, um den zeitlichen Verlauf der OH-Konzentration ohne und mit O_2 -Zusatz zu modellieren.



Die Reaktion 7 beschreibt den Verlustprozeß von OH mit dem als OH-Bildner zugesetzten H_2O_2 und Reaktion 23 den Verlust von OH-Radikalen

mit Verunreinigungen im Inertgas. Die sehr kleine OH-Konzentration (10^9 cm^{-3}) schließt den Einfluß von Radikal-Radikal-Reaktionen im Beobachtungszeitraum (kleiner 10 ms) aus. Aufgrund des großen Überschusses an C_2H_2 und O_2 können diese Konzentrationen als konstant und Reaktionen mit diesen Stoffen als Reaktionen nach pseudo-erster Ordnung angesehen werden. Aus dem oben angegebenen Reaktionsmodell können die Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet werden :

$$d[\text{OH}] / dt = -a [\text{OH}] + b [\text{Addukt}] \quad \text{Gl.35}$$

$$d[\text{Addukt}] / dt = c [\text{OH}] - d [\text{Addukt}] \quad \text{Gl.36}$$

mit:

$$a = k_{23} + k_7[\text{H}_2\text{O}_2] + (k_{17} + k_{19})[\text{C}_2\text{H}_2]$$

$$b = k_{18} + k_{20}[\text{O}_2]$$

$$c = k_{17}[\text{C}_2\text{H}_2]$$

$$d = k_{18} + (k_{20} + k_{21})[\text{O}_2] + k_{22}[\text{C}_2\text{H}_2]$$

Die Gleichungen 35 und 36 entsprechen einem System linearer, homogener, gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung. Ein solches System ist lösbar und vergleichbar mit dem für die Benzol-OH-Adduktbildung⁵⁰. Es ergibt sich ein biexponentielles Zeitgesetz für die OH-Konzentration⁵⁰ :

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 * (I_{01} * \exp(-t/\tau_1) + I_{02} * \exp(-t/\tau_2)) \quad \text{Gl. 37}$$

mit

$$\tau_1^{-1} = (a+d)/2 + ((a-d)^2/4 + bc)^{1/2} \quad \text{Gl. 38}$$

$$\tau_2^{-1} = (a+d)/2 - ((a-d)^2/4 + bc)^{1/2} \quad \text{Gl. 39}$$

$$I_{01} = (\tau_1^{-1} - d)^2 / (bc + (\tau_1^{-1} - d)^2) \quad \text{Gl. 40}$$

$$I_{02} = bc / (bc + (\tau_1^{-1} - d)^2) \quad \text{Gl. 41}$$

und

$$[\text{OH}]_0 / [\text{OH}]_0^{\text{gl}} = (I_{01} + I_{02}) / I_{02} = 1 + (\tau_1^{-1} - d)^2 / bc \quad \text{Gl. 42}$$

Die Gleichungen 38,39 und 42 beschreiben die Abhängigkeit der reziproken Lebensdauer zu kurzen Reaktionszeiten, τ_1^{-1} , die Abhängigkeit der reziproken Lebensdauer bei längeren Reaktionszeiten, τ_2^{-1} , (zu längeren Reaktionszeiten verschwindet der Einfluß von τ_1^{-1} , der einfachlogarithmisch aufgetragene Konzentrationsverlauf ist gekrümmt, das Abklingen zu längeren Reaktionszeiten kann aber wieder durch eine Gerade mit der Steigung τ_2^{-1} beschrieben werden) und die Abhängigkeit des Quotienten aus der Anfangskonzentration von OH ($[\text{OH}]_0$ ist proportional zu $I_{01} + I_{02}$)

und der Gleichgewichtskonzentration von OH, die sich durch Extrapolation nach $t=0$ aus der Exponentialfunktion mit der Steigung τ_2^{-1} zu längeren Zeiten ergibt ($[\text{OH}]_0^{\text{gl}}$ ist proportional zu I_{O_2}), von der C_2H_2 , H_2O_2 - und der O_2 -Konzentration.

Durch Anpassen dieser funktionellen Zusammenhänge an Meßdaten und zusätzliche Überprüfung durch direktes Modellieren des OH-Konzentrations-Zeitverlaufes mit Gleichung 37 kann ein Satz von Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden, der allen Versuchsbedingungen genügt.

5.5.2. Anpassung an die Meßergebnisse

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten können die Meßreihen in insgesamt sechs verschiedenen Auftragungen dargestellt werden:

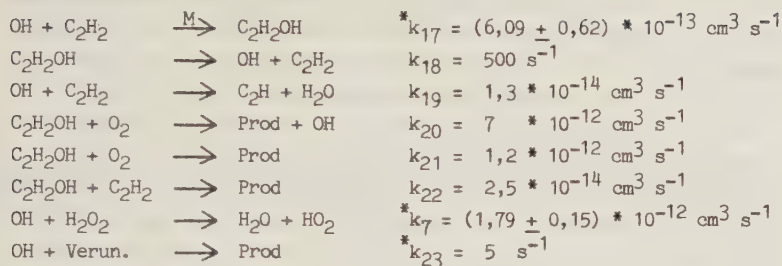
- A : τ_1^{-1} gegen $[\text{C}_2\text{H}_2]$
- B : τ_1^{-1} gegen $[\text{O}_2]$
- C : τ_2^{-1} gegen $[\text{C}_2\text{H}_2]$
- D : τ_2^{-1} gegen $[\text{O}_2]$
- E : $[\text{OH}]_0/[\text{OH}]_0^{\text{gl}}$ gegen $[\text{C}_2\text{H}_2]$
- F : $[\text{OH}]_0/[\text{OH}]_0^{\text{gl}}$ gegen $[\text{O}_2]$

Die Auftragung A wird in Abschnitt 5.5. zur Bestimmung von $k_{17}+k_{19}$ benutzt. Die Auftragung B zeigt keine signifikante Abhängigkeit und wird deshalb nicht zur Anpassung benutzt. In den übrigen vier Auftragungen C, D, E, F zeigen die nach den Gleichungen 39 und 42 berechneten Kurvenverläufe unterschiedliche Empfindlichkeiten gegenüber der Variation der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten, so daß durch ein iteratives Verfahren ein Satz von Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden kann, der alle Meßergebnisse beschreibt.

Da mehrere Geschwindigkeitskonstanten des Reaktionsmechanismus druckabhängig sind, mit Sicherheit k_{17} , wahrscheinlich jedoch auch k_{22} , k_{20} und k_{21} (diese Druckabhängigkeiten jedoch nicht durch Meßreihen untersucht wurden), werden zur Auswertung nur Meßergebnisse bei ca. 60 mbar Gesamtdruck verwendet.

Als beste Anpassung ergibt sich folgender Satz von Geschwindigkeitskon-

stanten bei 61 mbar Gesamtdruck und 299 ± 2 K:



Die mit * gekennzeichneten Geschwindigkeitskonstanten werden nicht durch iteratives Anpassen bestimmt, sondern sind in getrennten Messungen bestimmte Werte (k_7 Abschnitt 5.2.; k_{17} Abschnitt 5.5.; k_{23} Abschnitt 4.3.). Die Abbildungen 30 - 33 zeigen die Auftragungen gemäß C - F.

Die Abbildung 30 zeigt eine Auftragung (gemäß C) der reziproken Lebensdauer zu längeren Reaktionszeiten, τ_2^{-1} , gegen die C_2H_2 -Konzentration. Die eingezeichneten Meßpunkte werden bei 53,2 mbar N_2 , 13,3 mbar O_2 und 0,6 mbar H_2O bestimmt. Dies ist die einzige Meßreihe mit H_2O als OH-Bildner (ArF-Laser, 193 nm). Die Übereinstimmung des gemessenen linearen Zusammenhangs mit der durch Gleichung 39 in Abhängigkeit von der C_2H_2 -Konzentration mit den oben angegebenen Geschwindigkeitskonstanten erzeugten Gerade (Abbildung 30, durchgezogene Gerade) zeigt, daß auch mit H_2O als OH-Bildner der angegebene Mechanismus die Meßergebnisse beschreibt. Die eingezeichnete Gerade in dieser Auftragung (Abbildung 32) ist unempfindlich gegenüber der Variation von k_{18} und k_{22} , die um einen Faktor 50 variiert werden. Eine Änderung von k_{19} um einen Faktor 2 verändert die Steigung um nicht mehr als 10%. Die beiden in Abbildung 30 eingezeichneten gestrichelten Geraden werden bei einer Änderung von k_{21} um jeweils einen Faktor 2 erzeugt, die flachere gestrichelte Gerade bei $k_{21} = 6 * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, die steilere bei $k_{21} = 2,4 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Es ist eine deutliche Abhängigkeit zu erkennen. Diesem Verhalten entgegen wirkt die noch größere Empfindlichkeit dieser Auftragung gegenüber der Variation von k_{20} . Die flachere strichpunktierte Gerade wird bei Erhöhung von k_{20} um einen Faktor 2 auf $k_{20} = 1,4 * 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, die beiden steileren strichpunktierten Geraden bei Erniedrigung von k_{20} auf $3 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und $7 * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ erhalten.

Diese Abhängigkeit der reziproken Lebensdauer zu längeren Reaktionszeiten von der Variation der Geschwindigkeitskonstanten läßt sich mit dem

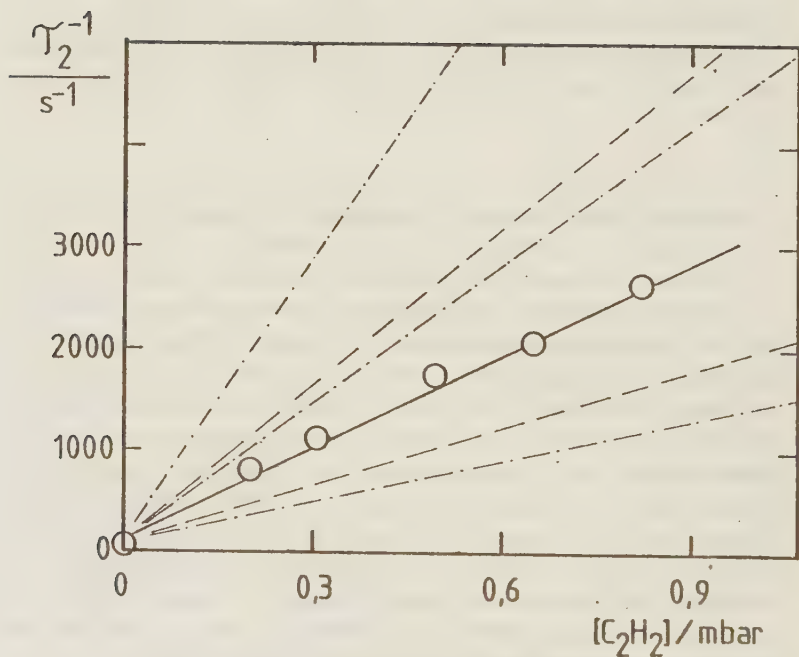


Abb. 30: Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale zu langen Reaktionszeiten, τ_2^{-1} , gegen die C_2H_2 -Konzentration. Versuchsbedingungen: 53,2 mbar N_2 , 13,3 mbar O_2 und 0,6 mbar H_2O . Die durchgezogene Gerade ist mit Gleichung 39 an die Meßwerte angepaßt. Die nicht durchgezogenen Geraden zeigen den Einfluß der Variation von k_{21} (gestrichelt) und k_{20} (strichpunktiert), siehe Text.

Reaktionsmodell so erklären, daß bei Vergrößerung der Geschwindigkeit der Reaktion von $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ mit O_2 unter Bildung von OH (Reaktion 20) ein größerer Anteil des Adduktes in OH-Radikale umgewandelt wird und dadurch das Abklingen von OH zu längeren Reaktionszeiten (τ_2^{-1}) verlangsamt wird. Umgekehrt wird durch Vergrößerung der Geschwindigkeit von Reaktion 21 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Prod}$) der Anteil der OH-Radikale bildenden Reaktion 20 kleiner, die reziproke Lebensdauer, τ_2^{-1} , wächst entsprechend an. Abbildung 31 zeigt eine Auftragung (gemäß D) der reziproken Lebensdauer zu langen Reaktionszeiten, τ_2^{-1} , gegen die O_2 -Konzentration. Es sind zwei Meßreihen bei 61 mbar N_2 und 0,005 mbar H_2O_2 mit 0,331 mbar C_2H_2 (Symbol ●) und mit 0,56 mbar C_2H_2 (Symbol □) eingezeichnet. Die beiden Meßreihen verdeutlichen das Verhalten des Systems: bei größerer C_2H_2 -Konzentration verschiebt sich der Grenzwert von τ_2^{-1} , der bei großen O_2 -Konzentrationen erreicht wird, bei kleineren Werten von τ_2^{-1} , die Krümmung wird stärker und der Ordinatenabschnitt wird kleiner. Dieses Verhalten (wie auch der Kurvenverlauf) wird von dem verwendeten Reaktionsmodell mit den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten gut erfüllt, wie die durchgezogenen Linien in Abbildung 31 zeigen. Sie werden durch Gleichung 39 als Funktion von O_2 erzeugt. Alle nicht durchgezogenen Linien beziehen sich auf die Versuchsparameter der zu Symbol ● gehörigen Meßreihe. Es werden die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bezüglich des oben angegebenen Wertes jeweils um einen Faktor 2 erhöht und erniedrigt. Die größte Empfindlichkeit zeigt diese Auftragung in bezug auf die Variation von k_{21} (gestrichelte Linie). Die Variation ändert nicht den Ordinatenabschnitt, wohl aber den Grenzwert bei hohen O_2 -Konzentrationen (größeres k_{21} = größeres τ_2^{-1} bei hohen O_2 -Konzentrationen). Ähnliches Variationsverhalten zeigen die Änderungen von k_{20} (strichpunktierte Linien, kleineres k_{20} = größeres τ_2^{-1} bei hohen O_2 -Konzentrationen) und k_{19} (punktierte Linien, größeres k_{19} = größeres τ_2^{-1} bei hohen O_2 -Konzentrationen), wenn auch in schwächerer Form. Hierbei haben die drei Geschwindigkeitskonstanten jedoch einen unterschiedlichen Einfluß auf die Krümmung. Z.B. bewirkt die Veränderung von k_{19} gegenüber k_{20} bei gleichem Grenzwert (bei hohen O_2 -Konzentrationen) einen steileren Kurvenverlauf bei kleinen O_2 -Konzentrationen. Es kann gezeigt werden, daß eine Variation von k_{21} nicht durch eine Variation einer anderen Geschwindigkeitskonstante imitiert werden kann. Die eingezeichnete punkt-punkt-gestrichelte Linie zeigt den Einfluß der Variation von k_{22} . Diese Variation wirkt sich am stärksten auf den Ordinatenabschnitt aus. Da eine Veränderung von k_{18} von 0 - 1200 s^{-1} den Kurvenver-

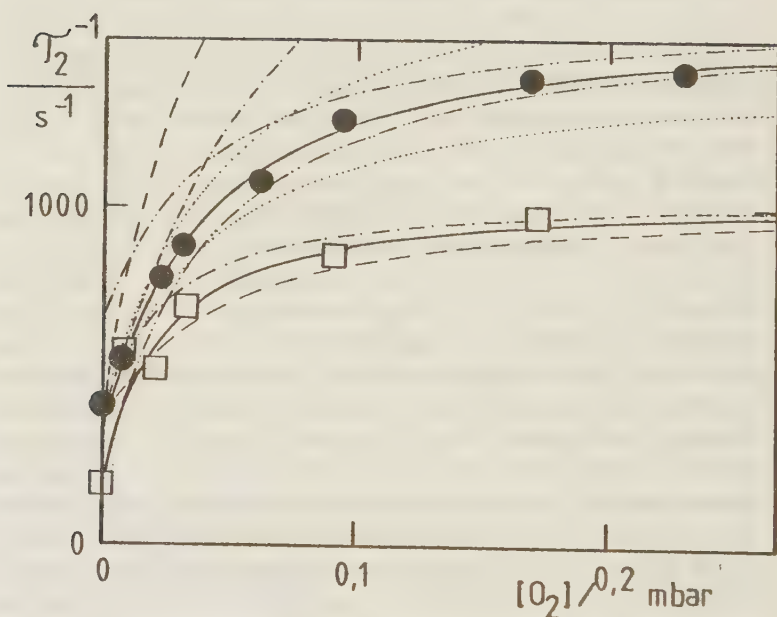


Abb. 31: Auftragung der reziproken Lebensdauer der OH-Radikale zu langen Reaktionszeiten, τ_2^{-1} , gegen die O_2 -Konzentration. Versuchsbedingungen: 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 , 0,331 mbar C_2H_2 (Symbol ●), 0,56 mbar C_2H_2 (Symbol □). Die durchgezogenen Kurven sind mit Gleichung 39 an die Meßwerte angepaßt. Die nicht durchgezogenen Kurven beziehen sich auf die Meßreihe bei 0,331 mbar C_2H_2 (Symbol ●) und zeigen den Einfluß von : k_{21} (gestrichelt), k_{20} (strichpunktiert), k_{19} (punktisiert) und k_{22} (punkt-punkt-gestrichelt); siehe Text.

lauf in dieser Auftragung um höchstens 10 % ändert, kann hier k_{22} recht unabhängig von den übrigen Geschwindigkeitskonstanten anhand des Ordinatenabschnittes bestimmt werden (größeres k_{22} = größerer Ordinatenabschnitt).

Vergleicht man den Einfluß der Variation der Geschwindigkeitskonstanten auf die Änderung von τ_2^{-1} , so erkennt man (ähnlich wie in Auftragung der Abbildung 30), daß jede Vergrößerung der Geschwindigkeit einer nicht OH-bildenden Reaktion eine Vergrößerung von τ_2^{-1} bewirkt (Reaktionen 19,21,22). Die gegenteilige Auswirkung hat die Änderung der Geschwindigkeit von Reaktion 20, da sie (abhängig von der O_2 -Konzentration) OH-Radikale bildet. Bei hohen O_2 -Konzentrationen ist die Geschwindigkeit der Reaktion 20 größer als die Nachbildung von Addukt durch Reaktion 17. Es zeigt sich bezüglich τ_2^{-1} ein Grenzverhalten, das wiederum von der C_2H_2 -Konzentration abhängt.

Die Abbildung 32 zeigt eine Auftragung (gemäß E) des Quotienten $(I_{O1}+I_{O2})/I_{O2}$, der gleich dem Quotienten aus der OH-Anfangskonzentration und der (mit Hilfe der Exponentialfunktion zu längeren Zeiten, extrapolierten) OH-Gleichgewichtskonzentration ist, gegen die C_2H_2 -Konzentration. Es sind drei verschiedene Meßreihen eingezeichnet. Alle Versuche werden bei 61 mbar N_2 und 0,005 mbar H_2O_2 durchgeführt. Symbol ● kennzeichnet die Meßreihe ohne O_2 -Zusatz; Symbol □ die mit 0,0073 mbar O_2 und Symbol ▲ die mit 0,023 mbar O_2 . Jede Versuchsreihe gibt den linearen Zusammenhang von $(I_{O1}+I_{O2})/I_{O2}$ und der C_2H_2 -Konzentration wieder. Die Steigung wird mit zunehmender O_2 -Konzentration flacher. Die jeweils eingezeichneten, durchgezogenen Linien werden mit dem oben angegebenen Satz von Geschwindigkeitskonstanten mit Gleichung 42 als Funktion der C_2H_2 -Konzentration berechnet. Alle drei Geraden beschreiben die Meßwerte gut. Die zu der Meßreihe ohne O_2 -Zusatz (Symbol:●) gehörige Gerade ist invariant gegenüber einer Änderung von k_{20} und k_{21} (Reaktionen mit O_2). Eine Änderung von k_{22} um einen Faktor 2 bewirkt eine Abweichung kleiner 10 %. Eine Vergrößerung von k_{19} um einen Faktor 2 oder $k_{19} = 0 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ hat ebenfalls einen Einfluß kleiner 10 %. Somit hängt die Steigung dieser Geraden hauptsächlich von k_{18} ab. Die eingezeichneten, gestrichelten Geraden zeigen den Einfluß einer Variation von k_{18} um einen Faktor 2 zu größeren Werten (flachere, gestrichelte Gerade) und um einen Faktor 2 zu kleinern Werten (steilere, gestrichelte Gerade).

Dieses Verhalten bedeutet aus kinetischer Sicht: je schneller der unimolekulare Zerfall (k_{18}), desto größer ist die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration von OH-Radikalen und desto kleiner der Quotient:

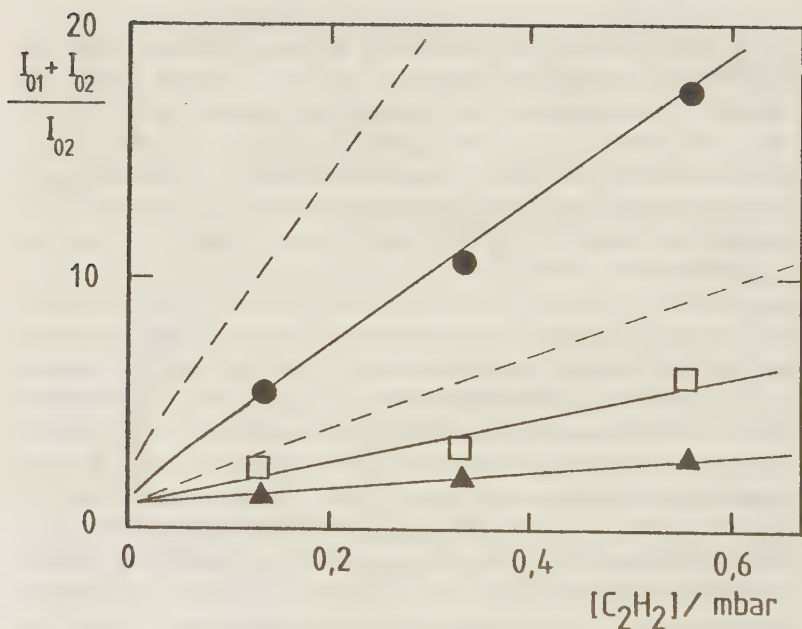


Abb. 32: Auftragung des Quotienten aus der OH-Anfangskonzentration und der zu $t=0$ extrapolierten OH-Gleichgewichtskonzentration gegen die C_2H_2 -Konzentration. Versuchsbedingungen: 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 ; ● kein O_2 -Zusatz, □ 0,0073 mbar O_2 , ▲ 0,023 mbar O_2 . Die durchgezogenen Geraden sind mit Gleichung 42 an die Meßwerte angepaßt. Die gestrichelten Geraden werden durch die Variation von k_{18} bei den Versuchsbedingungen der Meßreihe ohne O_2 -Zusatz erhalten (siehe Text).

OH-Anfangskonzentration / OH-Gleichgewichtskonzentration und folglich verläuft die Gerade flacher.

Die gleiche, zur Meßreihe ohne O_2 -Zusatz (Symbol ●) gehörige Gerade kann jedoch mit diesem Reaktionsmodell erzeugt werden, wenn $k_{18} = 0 \text{ s}^{-1}$ gesetzt wird und dafür eine O_2 -Konzentration von 0,0028 mbar angenommen wird. Bei dem Gesamtdruck von 61 mbar entspräche dies einer Verunreinigung des Systems durch 46 ppm O_2 . Diese hohe Verunreinigung kann aufgrund des gereinigten Inertgases (kleiner 0,1 ppm O_2) und der gemessenen Leckrate (sie entspricht bei strömendem Gasgemisch einer O_2 -Konzentration von max. 2 ppm) ausgeschlossen werden. Bei den Meßreihen mit O_2 -Zusatz (Symbol □ und ▲) bewirkt eine Variation von k_{20} und k_{21} eine Veränderung der Steigung.

Die Abbildung 33 zeigt eine Auftragung (gemäß F) von $(I_{O1}+I_{O2})/I_{O2}$ gegen die O_2 -Konzentration. Die eingezeichneten Meßpunkte werden bei 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 und 0,56 mbar C_2H_2 bei Variation des O_2 -Zusatzes erzeugt. Die durchgezogene Linie wird mit Gleichung 42 als Funktion der O_2 -Konzentration berechnet. Mit den oben angegebenen Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich eine gute Anpassung. Der benutzte funktionelle Zusammenhang (Gleichung 42) ist gegenüber einer Variation von k_{19} und k_{21} um einen Faktor 5 und von k_{22} um einen Faktor 10 unempfindlich (Abweichungen kleiner 10 %). Dagegen verändert die Variation von k_{18} deutlich den Ordinatenabschnitt der eingezeichneten Kurve (punktierte Linien; Vergrößerung um einen Faktor 2 = untere punktierte Linie, kleinerer Ordinatenabschnitt; $k_{18} = 0 \text{ s}^{-1}$ bewirkt asymptotisches Verhalten, obere punktierte Linie). Läuft dementsprechend kein unimolekularer Zerfall des Adduktes ab ($k_{18} = 0 \text{ s}^{-1}$) und ist kein O_2 zur Bildung von OH (Reaktion 20) vorhanden, so ist die Gleichgewichtskonzentration von OH gleich 0 und man erhält damit das asymptotische Verhalten in Abbildung 33 (obere punktierte Linie).

Die Steilheit des Kurvenverlaufes wird maßgeblich von k_{20} beeinflusst (oberste gestrichelte, flache Kurve : $k_{20} = 0$; die beiden anderen gestrichelten Kurven : Variation von k_{20} um einen Faktor 2 zu kleineren (obere Kurve) und größeren (untere Kurve) Werten).

Da eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Adduktes mit O_2 unter Bildung von OH-Radikalen schon bei kleinen O_2 -Konzentrationen eine größere OH-Gleichgewichtskonzentration bildet, wird der Quotient $(I_{O1}+I_{O2})/I_{O2}$ kleiner, der Kurvenverlauf in Abbildung 33 steiler.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß aus Auftragungen vom Typ D k_{22} ,

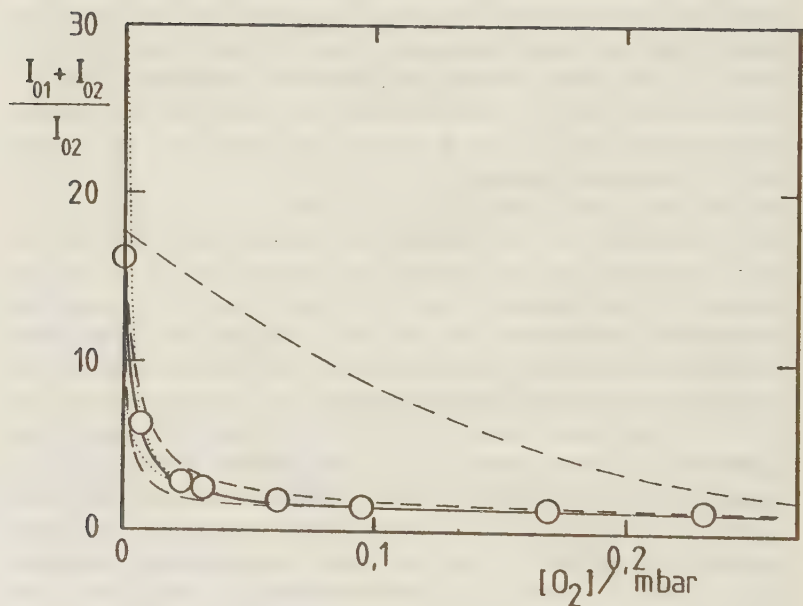


Abb. 33: Auftragung des Quotienten aus der OH-Anfangskonzentration und der zu $t=0$ extrapolierten OH-Gleichgewichtskonzentration gegen die O_2 -Konzentration. Versuchsbedingungen: 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 , 0,56 mbar C_2H_2 . Die durchgezogene Kurve ist mit Gleichung 42 an die Meßwerte angepaßt. Die nicht durchgezogenen Kurven zeigen den Einfluß von: k_{18} (punktiert) und k_{20} (gestrichelt). Siehe Text.

vom Typ E k_{18} und vom Typ F k_{18} und k_{20} unabhängig voneinander durch die Anpassung der entsprechenden funktionellen Zusammenhänge bestimmt werden können. Mit diesen so bestimmten Werten kann aus der Auftragung vom Typ C k_{21} und dann aus der Auftragung vom Typ D k_{19} ermittelt werden. Durch Iteration dieses Prozesses werden die oben angegebenen Geschwindigkeitskonstanten erhalten.

Abbildung 34 demonstriert die Güte des angewandten Reaktionsmodells und der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten. In dieser Abbildung sind im einfachlogarithmischen Maßstab drei Abklingkurven des OH-Konzentrations-Zeitverlaufes bei verschiedenen Meßbedingungen aufgetragen (Versuchsbedingungen: Symbol: ○ 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 , 0,556 mbar C_2H_2 ; Symbol ● 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 , 0,556 mbar C_2H_2 , 0,023 mbar O_2 und Symbol + 133 mbar Luft (28 mbar O_2 , 105 mbar N_2), 0,008 mbar H_2O_2 , 0,40 mbar C_2H_2). Alle drei Abklingkurven lassen sich mit Gleichung 37 und den oben angegebenen Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchsbedingungen gut simulieren (eingezeichnete Kurven a,b,c). Bei dem rein exponentiellen Kurvenverlauf c (Messung in Luft) mußte noch eine Erhöhung der in Gleichung 37 eingesetzten C_2H_2 -Konzentration um 10 % vorgenommen werden, um eine Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und dem berechneten Kurvenverlauf zu erzielen. Diese Abweichung liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches und zudem ist dieser Versuch in 133 mbar Luft gemessen. Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Reaktionsmechanismus ist anzunehmen. Dennoch ist es innerhalb der abgeschätzten Fehlergrenzen der mit diesem Verfahren bestimmten Geschwindigkeitskonstanten möglich, auch den exponentiellen Konzentrationsverlauf von OH bei der Reaktion mit C_2H_2 in Luft bei Atmosphärendruck zu simulieren.

Trotz der insgesamt guten Übereinstimmung kann aufgrund der Vielzahl der Parameter nicht vollständig ausgeschlossen werden, ob nicht ein anderer Satz von Geschwindigkeitskonstanten ähnliche Resultate zeigt. Als Fehler der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_{18} , k_{19} , k_{20} , k_{21} und k_{22} werden 30 - 40% abgeschätzt.

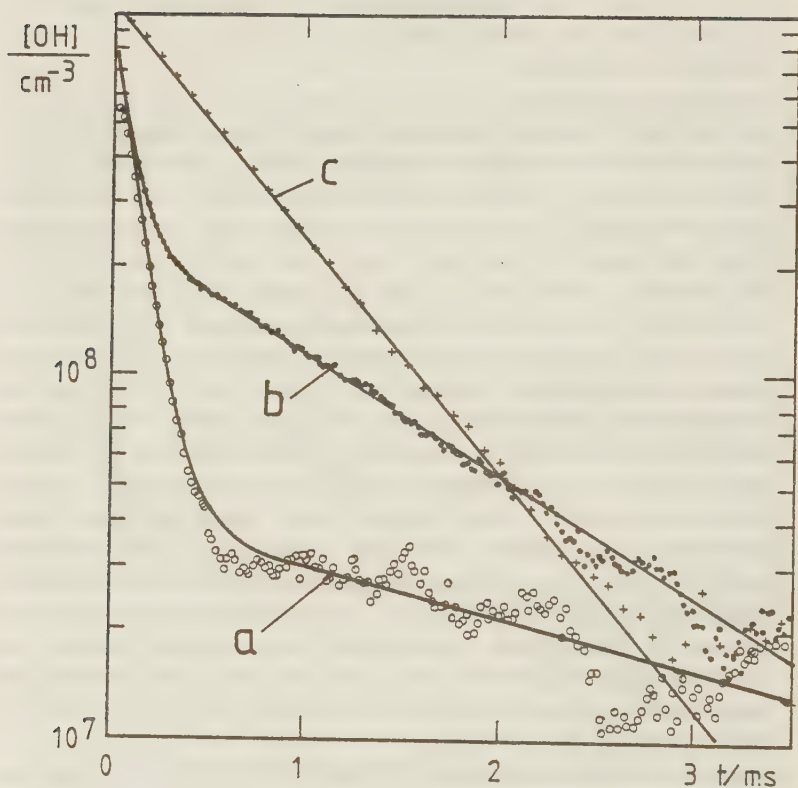
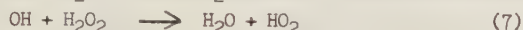


Abb. 34: Einfachlogarithmische Auftragung der OH-Konzentration gegen die Zeit. OH-Bildung durch KrF-Laser-Photolyse von H_2O_2 . Versuchsbedingungen: $+$ 133 mbar Luft, 0,008 mbar H_2O_2 , 0,40 mbar C_2H_2 ; $\bullet$ 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 , 0,556 mbar C_2H_2 , 0,023 mbar O_2 ; $\circ$ 61 mbar N_2 , 0,005 mbar H_2O_2 , 0,556 mbar C_2H_2 . Die eingezeichneten Kurven a,b,c werden mit Gleichung 37 (siehe Text) erzeugt und beschreiben das Abklingverhalten der OH-Radikale bei den verschiedenen Versuchsbedingungen (siehe Text).

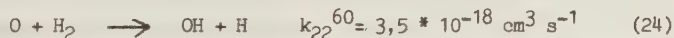
6. Diskussion und Literaturvergleich der untersuchten Reaktionen des OH-Radikals

In diesem Abschnitt werden zunächst die zur Überprüfung des Meßverfahrens untersuchten Reaktionen diskutiert, deren Geschwindigkeitskonstanten in der Literatur gut bekannt sind.



6.1. Wasserstoff

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 13 von OH-Radikalen mit Wasserstoff wird mit großem Wasserstoffüberschuß gemessen. Dementsprechend wird exponentielles Abklingverhalten der OH-Radikale gemäß einer Reaktion pseudo-erster Ordnung beobachtet. Aufgrund der sehr kleinen OH-Anfangskonzentration (durchschnittlich ca. $5 \cdot 10^9$ OH/cm³, ArF-Laser, 193 nm, H₂O als OH-Bildner) sind die Rekombinations- und Disproportionierungsreaktion der durch H₂O-Photolyse gebildeten OH-Radikale vernachlässigbar (siehe Abschnitt 4.3.). Der Einfluß von primär, durch Photolyse von O₂, gebildeten O-Atomen gemäß der Reaktion:



wird aufgrund der 2000 mal langsameren Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 24 im Vergleich zu Reaktion 13 nicht beobachtet. Die Anfangskonzentration der O-Atome durch O₂-Photolyse kann bei Messungen in Luft bei 1 atm mit ca. $1,9 \cdot 10^{11}$ O/cm³ abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 4.3.).

Die im untersuchten Druckbereich (120 - 1003 mbar N₂, 1001 mbar Luft) druckunabhängige Reaktion 13 weist jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit auf⁶⁰. Der Arrhenius-Ansatz, der von Baulch et al.⁶⁰ empfohlen wird und eine Mittelung der Daten von Smith et al.⁷⁸, Atkinson et al.⁷⁹

und Ravishankara et al.⁸⁰ darstellt, lautet:

$$k_{13} = 7,7 * 10^{-12} \exp(-2100/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ für } T = 200 - 450 \text{ K.}$$

Die in Tabelle 11 angegebenen Literaturdaten für 298 K stimmen gut mit dem von Baulch et al.⁶⁰ empfohlenem Wert $k_{13} = 6,7 * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ überein.

Tabelle 11: Literaturdaten für Reaktion 13 bei 298 K

Stuhl et al. ⁸¹	(1972):	$(7,1 \pm 1,1) * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Westenberg et al. ⁸²	(1973):	$(7,6 \pm 0,8) * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Atkinson et al. ⁷⁹	(1975):	$(7,0 \pm 0,7) * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Biermann ⁸³	(1978):	$(7,1 \pm 0,6) * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Hofzumahaus ⁸⁴	(1981):	$(7,2 \pm 0,6) * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Ravishankara et al. ⁸⁰	(1981):	$6,2 * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Die Geschwindigkeitskonstante dieser Arbeit für die Reaktion von H_2 mit OH-Radikalen $k_{13} = (6,61 \pm 0,24) * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $300 \pm 1 \text{ K}$ vergleicht sich innerhalb der Fehlergrenzen (3σ), die die Reproduzierbarkeit angeben, gut mit dem von Baulch et al.⁶⁰ empfohlenem Wert bei 300 K : $k_{13}^{60} = 7,02 * 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Reaktion übertrifft die Ungenauigkeit der Temperaturangabe dieser Arbeit (die Meßzelle ist nicht thermostatisiert) die Fehlergrenzen der Reproduzierbarkeit. Schätzt man diesen Fehler aus der Steigung des Arrheniusansatzes von Baulch et al.⁶⁰ ab, so erhält man einen Fehler für k_{13} von ca. 10%.

Aufgrund der in dieser Arbeit bei verschiedenen Drücken in N_2 und Luft gefundenen Übereinstimmung der gemessenen Werte wird angenommen, daß die Apparatur und Meßmethode zur Untersuchung von OH-Radikalreaktionen geeignet ist.

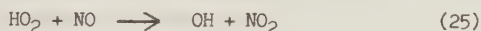
6.2. Wasserstoffperoxid

Die Funktionstüchtigkeit der aufgebauten Apparatur wird durch einen Literaturvergleich der Ergebnisse dieser Arbeit für die Reaktion 7 von OH-Radikalen mit H_2O_2 bestätigt. Die Tabelle 12 zeigt eine Zusammenstellung der absolut bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der druckunabhängigen und schwach temperaturabhängigen ($E/R = -160 \text{ K}^{60}$) Reaktion 7.

Tabelle 12: Literaturdaten für die Reaktion 7 bei 298 K

Greiner ⁸⁵	(1968):	9,6	$\cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Hack et al. ⁸⁶	(1975):	7,6	$\cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Harris et al. ⁸⁷	(1979):	$(6,8 \pm 1,3)$	$\cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Keyser ⁸⁸	(1979):	$(1,64 \pm 0,32)$	$\cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Sridharan et al. ⁸⁹	(1980):	$(1,69 \pm 0,06)$	$\cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Baulch et al. ⁶⁰	(1982):	1,7	$\cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
diese Arbeit		$(1,79 \pm 0,15)$	$\cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Die angegebenen Werte von Greiner⁸⁵, Hack et al.⁸⁶ und Harris et al.⁸⁷ zeigen eine relativ gute Übereinstimmung, weichen aber stark von den später bestimmten Geschwindigkeitskonstanten von Keyser⁸⁸, Sridharan et al.⁸⁹ und dem Wert dieser Arbeit ab. Die zu niedrig bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der erstgenannten Arbeiten sind auf verfälschende Effekte durch OH bildende Reaktionen zurückzuführen. So wird z.B. bei Hack et al.⁸⁶ durch die hohen OH-Konzentrationen und die sich damit schnell aufbauende HO_2 -Konzentration nach Reaktion 25 OH zurückgebildet und damit der Abbau von OH scheinbar verlangsamt.



Greiner⁸⁵ beobachtete nichtexponentielles Abklingen der OH-Konzentration, das möglicherweise durch sekundäre Nachbildungsprozesse von OH erklärt werden kann⁸⁸.

Diese Fehlerquellen werden bei den neueren Untersuchungen von Keyser⁸⁸ und Sridharan et al.⁸⁹ beachtet. Aufgrund der geringen OH-Anfangskonzentration, bei der in dieser Arbeit gemessen wird, können sekundäre Radikal-Radikal-Reaktionen im gemessenen Zeitbereich ausgeschlossen werden. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den neueren Literatur-

daten^{88,89}, dem von Baulch et al.⁶⁰ empfohlenem Wert und dem in dieser Arbeit im Druckbereich von 10 - 1480 mbar N_2 und 26 - 1024 mbar Luft bestimmten. Die größte Fehlerquelle in dieser Arbeit ist die Konzentrationsangabe des zugesetzten H_2O_2 . Aufgrund der relativ ungenauen Dampfdruckangabe (siehe Abschnitt 2.6.) des H_2O_2/H_2O -Gemisches wird ein Fehler von 20 % geschätzt. Auf eine Zersetzung von H_2O_2 an den Wänden des Reaktionsgefäßes ergibt sich aus den Messungen kein Hinweis. Die Tatsache, daß der hier gemessene Wert der Geschwindigkeitskonstanten am oberen Ende der bisher bekannten Literaturwerte liegt, spricht dafür, daß die Zersetzung von H_2O_2 an den Gefäßwänden hier keine Rolle spielt.

6.3. Benzol

Die Abbildung 35 zeigt eine doppeltlogarithmische Auftragung der absolut gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH mit Benzol (Reaktion 14) gegen den Inertgasdruck. Wie diese Auftragung zeigt, ist bei der druckabhängigen Reaktion der Hochdruckgrenzwert bei ca. 130 mbar erreicht. Die eingezeichneten Literaturdaten werden mittels der Blitzlichtphotolyse-Resonanzfluoreszenzmethode oder der Excimerlaserphotolyse/Resonanzfluoreszenzmethode (Lorenz et al.⁵⁷) in verschiedenen Inertgasen (Ar, He, SF_6) bis maximal 798 mbar gemessen. Der Wert dieser Arbeit in N_2 und Luft bei 1024 mbar ($k_{14} = 9,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) ordnet sich innerhalb der Fehlergrenzen, die für die Gesamtgenauigkeit auf 20% abgeschätzt werden, gut in die übrigen Hochdruckgrenzwerte ein. Ein möglicher Grund dafür, daß der Wert dieser Arbeit etwas kleiner als der Durchschnitt der übrigen Werte ist, kann in der verwendeten Reinheit des Benzols (Oekanal-Qualität) liegen, da spektrale und kinetische Untersuchungen gezeigt haben⁹⁷, daß andere Benzolqualitäten Verunreinigungen beinhalten, die zum schnelleren Verbrauch der OH-Radikale führen. Gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit ermittelten Geschwindigkeitskonstante ergibt sich mit bei atmosphärischen Bedingungen in Smogkammern relativ gemessenen Werten: $0,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ Cox et al.⁹⁸; $1,04 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ Bruckmann⁹⁹; $1,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ Haag et al.¹⁰⁰ und $0,88 - 3,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ Barnes et al.¹⁰¹.

Da in dieser Arbeit mit H_2O_2 als OH-Bildner die Reaktion von OH-

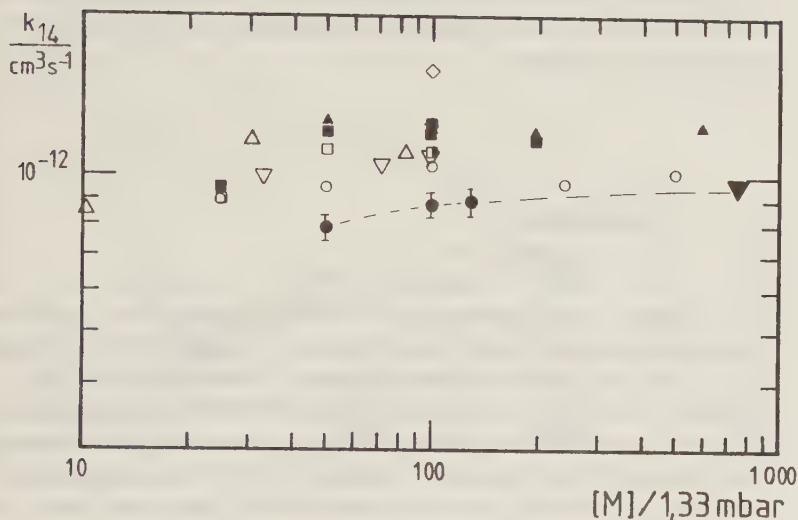


Abb. 35: Doppeltlogarithmische Auftragung der Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Benzol gegen den Inertgasdruck. Rinke et al.⁹², He:○; Tully et al.^{93,91}, Ar:■, He:□, SF₆:■; Davis et al.⁹⁰, He:◇; Perry et al.⁹⁵, Ar:◆; Hansen et al.⁹⁴, Ar:▲; Lorenz et al.⁵⁷, Ar:△; Urbanik⁹⁶, Ar:▽; Wahner et al.⁵⁰, Ar:●; diese Arbeit, N₂, Luft:▼.

Radikalen mit Benzol untersucht wird, kann hier die Rückbildung von OH-Radikalen aus dem Zerfall des OH-Benzol-Adduktes⁵⁰ nicht beobachtet werden. Durch die zugesetzte Konzentration an H_2O_2 werden die aus dem unimolekularem Zerfall mit der Geschwindigkeitskonstante von ca. 2 s^{-1} bei 298 K gebildeten OH-Radikale schneller durch die Reaktion mit H_2O_2 zu H_2O und HO_2 verbraucht, als daß sie eine Veränderung des exponentiellen Abklingens der OH-Radikale bewirken könnten. Dementsprechend wird in allen Meßreihen zu dieser Reaktion rein exponentielles Abklingen der OH-Konzentration beobachtet.

6.4. Kohlenmonoxid

Die in dieser Arbeit gemessene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit CO zeigt im Druckbereich von 8,6 - 1480 mbar N_2 und 21 - 1012 mbar Luft eine Druckabhängigkeit (siehe Tabelle 8 und 9, Abschnitt 5.4.). Die lineare Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen den Gesamtdruck (Abbildung 36) zeigt die gemessenen Werte (Symbol Δ : Messung in N_2 ; Symbol $\bullet$: Messung in Luft). Die eingezeichnete gestrichelte Gerade ist eine Ausgleichsgerade der gemessenen Werte in N_2 :

$$k(\text{N}_2) = (1,65 \pm 0,2) * 10^{-13} * (1 + 3,36 * 10^{-4} / \text{mbar} [\text{N}_2]) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Gl. 32

Die durchgezogene Gerade ist eine Ausgleichsgerade der gemessenen Werte in Luft:

$$k(\text{Luft}) = (1,63 \pm 0,2) * 10^{-13} * (1 + 6,02 * 10^{-4} / \text{mbar} [\text{Luft}]) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Gl. 33

Die Streuung der Werte läßt nur einen linearen Verlauf erkennen. Die in den Gleichungen 32 und 33 angegebenen Fehlergrenzen sind die aus der Streuung der Einzelmessungen abgeschätzten Gesamtfehler.

Zum Vergleich für die Messungen in N_2 sind in Abbildung 36 die neueren Literaturdaten von Paraskevopoulos et al.²⁰ und Hofzumahaus et al.¹⁷

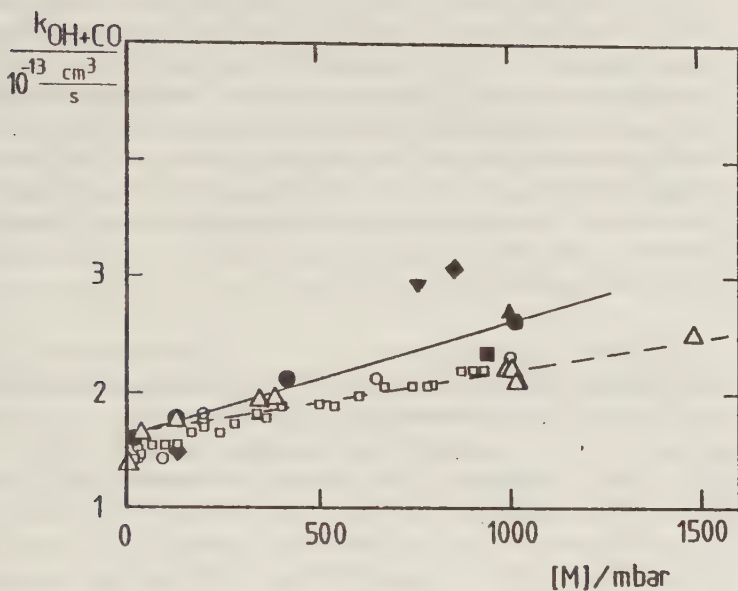


Abb. 36: Auftragung der Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit CO gegen den Inertgasdruck. Paraskevopoulos et al.²⁰, N_2 : $\square$; Hofzumahaus et al.¹⁷, N_2/O ; diese Arbeit, N_2 : $\triangle$; Niki et al.¹⁹, N_2/O_2 (735mbar/195mbar): $\blacksquare$; Cox et al.⁸, N_2/O_2 (665mbar/333mbar): $\blacktriangle$; Chan et al.⁹, N_2/O_2 (106mbar/27mbar und 665mbar/186mbar): $\blacklozenge$; Butler et al.¹⁰, N_2/O_2 (593mbar/138mbar): $\blacktriangledown$; diese Arbeit, Luft: $\bullet$. Die eingezeichneten Geraden sind die in dieser Arbeit für die Druckabhängigkeit in N_2 (gestrichelt) und in Luft (durchgezogen) erhaltenen.

eingezeichnet (Symbole $\square$ und $\circ$). Diese Literaturdaten werden mit der Blitzlicht-Resonanzabsorptionsmethode gemessen. Es ergibt sich innerhalb der Streuung der Werte eine gute Übereinstimmung. Sowohl die Werte bei kleinem N_2 -Druck (Paraskevopoulos et al.²⁰: $1,43 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 26 mbar; Hofzumahaus et al.¹⁷: $1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, extrapoliert bei 0 mbar) als auch die Geschwindigkeitskonstanten bei 1 atm N_2 (Paraskevopoulos et al.²⁰: $(2,19 \pm 0,50) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; Hofzumahaus et al.¹⁷: $(2,30 \pm 0,16) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) stimmen gut mit den in dieser Arbeit bestimmten (Gl. 32) überein ($(1,65 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 0 mbar und $(2,21 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 1 atm N_2). Der auf der Ausgleichsgerade liegende Wert bei 1480 mbar N_2 ($k = 2,51 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) zeigt an, daß auch bei diesem Druck noch nicht der Hochdruckgrenzwert der Reaktion von OH mit CO erreicht wird.

Tabelle 13: Literaturdaten der Reaktion $OH + CO$ in N_2-O_2 bei 298 K, relative Messungen

$P(N_2)$ mbar	$P(O_2)$ mbar	$P(\text{gesamt})$ mbar	$k_{15} \pm \sigma$ $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	Literatur
735	195	930	$2,35 \pm 0,13$	Niki et al. ¹⁹
665	333	998	$2,7 \pm 0,2$	relativ zu $OH + C_2H_4$ Cox et al. ⁸
106	27	133	$1,5 \pm 0,2$	relativ zu $k(\text{HONO})$ Chan et al. ⁹
665	186	851	$3,1 \pm 0,2$	relativ zu $OH + \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$
593	138	731	$2,9 \pm 0,6$	Butler et al. ¹⁰ relativ zu $OH + \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$

Die Messungen in Luft zeigen eine stärkere Druckabhängigkeit (Abbildung 36; Gleichung 33). Diese Arbeit zeigt, soweit bekannt, die erstmalige absolute Messung der Geschwindigkeitskonstanten von OH-Radikalen mit CO in Luft. Die Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die relativen Bestimmungen der Geschwindigkeitskonstanten in N_2 bei größerem O_2 -Zusatz. Die Diskrepanz der Werte der Smogkammerversuche von Chan et al.⁹ und Butler et al.¹⁰ ist recht hoch. Jedoch ergibt die Bestimmung von Niki et al.¹⁹

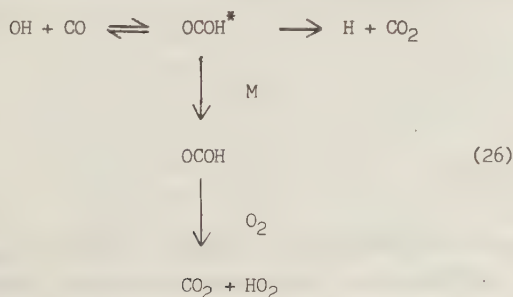
relativ zu $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$ mit der Methode des FTIR-Nachweises der Bildung von isotopenmarkiertem CO_2 für 735 mbar N_2 mit 195 mbar O_2 ($k = (2,35 \pm 0,13(\sigma)) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) eine recht gute Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit gemessenem Wert (Gl.33 für 735 mbar N_2 mit 195 mbar O_2 bei $P(\text{gesamt})$ 935 mbar : $k = (2,54 \pm 0,2(3\sigma)) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Die aus den Meßergebnissen dieser Arbeit ersichtliche stärkere Druckabhängigkeit in Luft im Vergleich zur Druckabhängigkeit in N_2 wird durch die annähernd identische, extrapolierte Geschwindigkeitskonstante bei 0 mbar N_2 ($1,65 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) und 0 mbar Luft ($1,63 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) bestätigt. Aus dem Vergleich beider Druckabhängigkeiten läßt sich die Druckabhängigkeit in reinem Sauerstoff abschätzen,

$$k(\text{O}_2) = 1,64 \cdot 10^{-13} \cdot (1 + 1,33 \cdot 10^{-3} / \text{mbar } \text{O}_2) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 43}$$

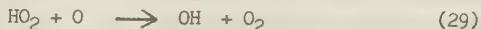
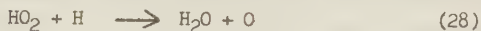
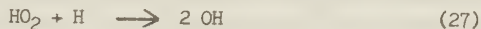
wenn die Druckabhängigkeit bei so hohen Geschwindigkeitskonstanten noch nicht im Hochdruckbereich liegt, d.h. die Annahme eines linearen Zusammenhangs noch Gültigkeit besitzt. Absolute Messungen von Paraskevopoulos et al.²⁰ mit dem als Stoßpartner sehr effizienten SF_6 als Inertgas zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstante bei 934 mbar SF_6 mit $k = (3,48 \pm 0,32(\sigma)) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ noch nicht den Hochdruckgrenzwert erreicht hat. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem aus Gl. 43 für 934 mbar O_2 erhaltenem ($k = 3,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) zeigt, daß O_2 in dieser Reaktion ungefähr die gleiche Effizienz haben sollte wie SF_6 .

Der von Smith et al.¹⁰² 1977 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus :



beinhaltet eine Reaktion des durch Stöße mit M desaktivierten Additions-komplexes mit O_2 zu CO_2 und HO_2 . Da in dieser Arbeit jedoch nur das Abklingen der OH-Konzentration beobachtet wird, hat dieser Reaktionsschritt auch bei Sauerstoffzusatz keinen Einfluß auf die gemessene Ge-

schwindigkeitskonstante, wenn die gebildeten HO_2 -Radikale und H-Atome nicht wieder zu OH-Radikalen reagieren, z.B. nach:



Hofzumahaus et al.¹⁷ und Paraskevopoulos et al.²⁰ zeigen, daß diese Reaktionen bei im Vergleich zu dieser Arbeit großen OH-Anfangskonzentrationen (ca. $2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) (die zudem aus der Photolyse von H_2O gebildet wurden, so daß eine zu OH gleich große Anfangskonzentration an H-Atomen vorliegt) bei O_2 -Zusatz je nach O_2 -Konzentration sowohl einen verlangsamen als auch einen beschleunigenden Effekt auf das Abklingen der OH-Radikale haben. Die meisten Versuche dieser Arbeit werden mit H_2O_2 als OH-Bildner durchgeführt. Es werden bei dieser Photolyse (KrF-Excimerlaser, 248 nm) keine H-Atome und bei O_2 -Zusatz keine O-Atome gebildet. Die OH-Anfangskonzentration ist um einen Faktor 1000 kleiner als die bei Hofzumahaus et al.¹⁷. Es wird zudem bei großen CO-Konzentrationen gemessen (CO bis 2,6 mbar). Alle Radikal-Radikal-Reaktionen und damit auch die OH-Rückbildungsprozesse (Reaktionen 27-30) sind wesentlich langsamer als das Abreagieren der OH-Radikale durch die Reaktion mit CO. Dieses bestätigen Simulationsrechnungen von Hofzumahaus¹⁰³. Dementsprechend wurde bei allen Versuchsbedingungen exponentielles Abklingen der OH-Radikale bis zur Nachweisgrenze beobachtet.

6.5. Acetylen

Die in dieser Arbeit bei Raumtemperatur ((299±2) K) bestimmte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von OH-Radikalen mit Acetylen zeigt in Stickstoff eine Druckabhängigkeit über den gesamten, gemessenen Druckbereich (17 - 1026 mbar). Die Meßergebnisse aus Tabelle 10 (Abschnitt 5.5.) sind in der doppeltlogarithmischen Darstellung der Geschwindigkeitskonstante gegen den Druck (Abbildung 37, Symbol ●) eingezeichnet. Zum Vergleich sind ebenfalls die Literaturdaten in Abbildung 37 einge-

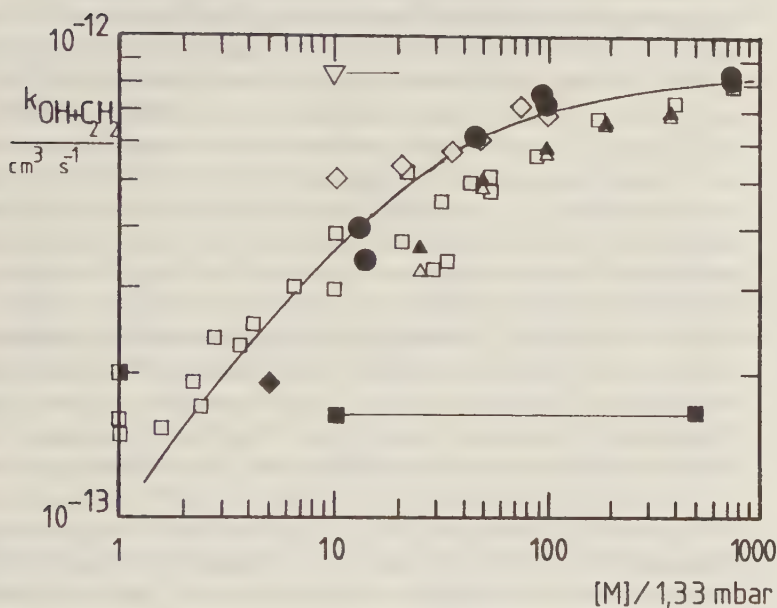


Abb. 37: Doppeltlogarithmische Auftragung der Literaturwerte der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von OH-Radikalen mit Acetylen gegen den Inertgasdruck. Breen et al.²⁴, Ar: $\blacklozenge$; Smith et al.²⁵, He oder $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$: ∇ ; Pastrana et al.²⁶, He: $\blacksquare$; Davis et al.²⁷, He: $\blacksquare$; Perry et al.²⁸, Ar: $\triangle$; Michael et al.³⁰, Ar: $\diamond$; Perry et al.³¹, Ar: $\triangle$; Schmidt et al.^{14,104}, Ar: $\square$; diese Arbeit, N_2 : $\bullet$. Die eingezeichnete Kurve wird in dieser Arbeit mit Gleichung 34 erhalten.

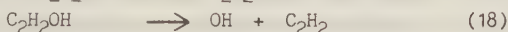
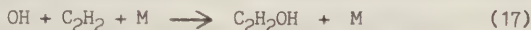
zeichnet.

Die älteren Literaturdaten zeigen untereinander große Diskrepanzen. Bei Raumtemperatur und geringem Druck existieren drei Messungen in Strömungssystemen. Wilson et al.²² erhielten mit ESR-Nachweis von OH einen Wert von $n \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, wobei n ein unbekannter Stöchiometriefaktor ist. Mit der gleichen Technik bestimmen Breen et al.²⁴ $(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. In dieser Arbeit wird auch der Stöchiometriefaktor ($n = 0,5$) bestimmt. Mit diesem Stöchiometriefaktor erhalten Pastrana et al.²⁶ im Strömungssystem mit Resonanzabsorption von OH als Geschwindigkeitskonstante $(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. In dieser Arbeit wird keine Messung bei so kleinem Druck durchgeführt, aber eine Extrapolation deutet einen kleineren Wert für die Geschwindigkeitskonstante (ca. $1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) an.

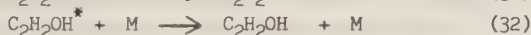
Es sind die Ergebnisse von sechs weiteren Untersuchungen in Abbildung 37 eingezeichnet, von denen vier eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestätigen. Davis et al.²⁷ ermitteln mit der Blitzlichtphotolyse-Resonanzfluoreszenzmethode keine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 26 - 665 mbar He. Die Verwendung von He als Inertgas kann nach Michael et al.³⁰, die zusätzliche Messungen in He durchführten und auch mit diesem Inertgas eine Druckabhängigkeit finden, nicht als Grund für die Ergebnisse von Davis et al.²⁷ angeführt werden. Die Ergebnisse von Davis et al.²⁷ und von Smith et al.²⁵ stehen im klaren Widerspruch zu den neueren Messungen von Perry et al.^{28,31}, Michael et al.³⁰, Schmidt et al.¹⁴ und dieser Arbeit. Die von Perry et al.^{28,31} und Michael et al.³⁰ mit der Blitzlichtphotolyse-Resonanzfluoreszenzmethode in Ar und die von Schmidt et al.¹⁴ mit der Laserphotolyse-Laserinduzierten-Fluoreszenzmethode in He, Ar und N_2 ermittelten Hochdruckwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen untereinander und auch mit dem Wert dieser Arbeit gut überein. Der Wert von Schmidt et al.¹⁴ ($8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) liegt dem Wert dieser Arbeit ($(8,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) am nächsten. Größere Abweichungen finden sich bei den Werten der Geschwindigkeitskonstanten bei niedrigeren Inertgasdrücken. Michael et al.³⁰ erhalten bei 13 mbar Ar $5,02 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, Perry et al.^{28,31} dagegen $(3,60 \pm 0,34) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bzw. $(3,08 \pm 0,31) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 34 mbar Ar. Die in Abbildung 37 eingezeichneten Werte von Schmidt et al.^{14,104} bei 13 mbar Ar und die Werte dieser Arbeit bei 17 und 19 mbar N_2 stimmen sehr gut überein und liegen im Bereich um $4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und damit zwischen den Ergebnissen von Michael et al.³⁰ und Perry et al.^{28,31}. Die Druckabhängigkeit von

Schmidt et al.¹⁰⁴ in Ar verläuft zu höheren Drücken etwas flacher (siehe Abbildung 37) als die in dieser Arbeit in N₂ bestimmte. Diese Tatsache kann auf die größere Stoßeffizienz von N₂ zurückgeführt werden.

Die Druckabhängigkeit der Reaktion von OH-Radikalen mit C₂H₂ zeigt, daß ein wesentlicher Teil der Reaktion bei Raumtemperatur über eine Adduktbildung (Reaktion 17) abläuft. Die Standardreaktionsenthalpie für die Reaktion 17 beträgt -126 kJ/mol⁶⁰.



Die unimolekulare Zerfallskonstante k₁₈ ist über die Gleichgewichtskonstante K = k₁₇/k₁₈ mit der Adduktbildungsgeschwindigkeitskonstanten k₁₇ verknüpft. Der druckabhängige unimolekulare Zerfall wird durch den Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus^{105,106} beschrieben:



Unter der Annahme der Quasistationarität des angeregten Adduktes C₂H₂OH* ergibt sich für die druckabhängige Geschwindigkeitskonstante k₁₇:

$$k_{17} = k_0 [\text{M}] / (1 + k_0 [\text{M}] / k_{\text{OO}}) \quad \text{Gl. 44}$$

mit der termolekularen Geschwindigkeitskonstante k₀ = K * k₃₁ und dem Hochdruckgrenzwert von k₁₇: k_{OO} = K * k₃₁ * k₃₃ / k₃₂.

Da die Reaktionen 17 und 18 temperaturabhängig sind^{28,30,31} und damit die Geschwindigkeitskonstante energieabhängig und das Addukt mit einer gewissen Energieverteilung gebildet wird, kann der "Fall-off"-Bereich der Druckabhängigkeit mit Gleichung 34 besser als mit Gleichung 44 beschrieben werden.

$$k_{17} = k_0 [\text{M}] / (1 + (\log k_0 [\text{M}] / k_{\text{OO}})^2) \quad \text{Gl. 34}$$

Diese von Troe^{107,108} entwickelte Gleichung enthält durch Berücksichtigung der RRKM-Theorie noch einen zusätzlichen Korrekturterm F.

Die in Abbildung 37 eingezeichnete Kurve wird mit Gl. 34 berechnet. Die

Anpassung an die Meßwerte dieser Arbeit erfolgt durch Vorgabe von $F = 0,6$ und Variation von k_0 und k_{00} . Es ergibt sich die beste Anpassung im untersuchten Druckbereich von 14 - 1024 mbar N_2 mit :

$$\begin{aligned} k_0 &= 5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \\ k_{00} &= 9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Diese Ergebnisse und die Vorgabe von F stimmen gut mit den berechneten Werten von Smith et al.¹⁰⁵ ($F = 0,619$; $k_{00} = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_0 = 5,6 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$) überein. Die Werte von Smith et al.¹⁰⁵ basieren auf dem theoretischen Ansatz von Troe^{107,108} und sind auf die temperaturabhängigen Messungen von Michael et al.³⁰ abgestimmt. Sie interpretieren aber auch die Hochtemperaturwerte von Smith et al.¹⁰⁵. In der theoretischen Behandlung der Reaktion von OH mit C_2H_2 benötigen bei 298 K Smith et al.¹⁰⁵ nicht notwendigerweise einen anderen Reaktionsweg als die Additionsreaktion : 80 - 100 % der Reaktion bei 298 K sollen über einen druckabhängigen Additionsweg verlaufen. Aus den Meßwerten von Schmidt et al.¹⁰⁴ bei kleineren Drücken als 1,3 mbar deutet sich jedoch ein von Gleichung 34 abweichendes Reaktionsverhalten an.

Dieses Verhalten wird in dem Reaktionmodell zur Beschreibung der Nicht-exponentialität der OH-Abklingkurven durch die Verwendung der Abstraktionsreaktion berücksichtigt.

Für die Abstraktionsreaktion (Reaktion 19) schätzen Smith et al.¹⁰⁵, die diesen Reaktionsweg bei Temperaturen über 1000 K für den wesentlichen angeben, aus Hochtemperaturmessungen bei 1100 K und 1400 K die Aktivierungsenergie der Abstraktion mit 25 - 36 kJ/mol und den A-Faktor mit $1 - 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ab. Extrapoliert man diese Angaben auf 300 K, so erhält man für k_{19} Werte von $8,5 \cdot 10^{-16}$ bis $6,4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Der von Westley¹¹⁰ empfohlene Arrhenius-Ausdruck, gewonnen aus Hochtemperaturmessungen, ergibt auf 300 K extrapoliert $5,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Der Wert dieser Arbeit ist um einen Faktor 2 schneller ($k_{19} = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Jedoch ist der Fehler durch die Extrapolation von Hochtemperaturdaten als groß einzuschätzen. Ein Vergleich der Abstraktionsgeschwindigkeitskonstante k_{19} mit der der Addition ($k_{17} = 6,08 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei 61 mbar N_2) zeigt, daß die Abstraktionsreaktion bei 298 K nur einen Anteil von ca. 2 % am Reaktionsgeschehen ausmacht.

Die Reaktion des C_2H_2OH -Adduktes mit C_2H_2 (Reaktion 22) könnte der in der flüssigen Phase bekannten Dimerisierung von Acetyliden (Eglinton und Glaser Reaktion¹⁰⁹), die ebenfalls über einen Radikalmechanismus

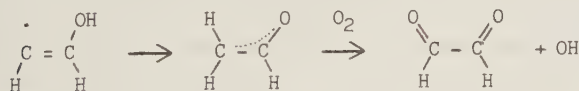
verläuft, ähnlich sein.

Soweit bekannt, wird in dieser Arbeit zu erstenmal nichtexponentielles Abklingen der OH-Radikale bei der Reaktion mit C_2H_2 in N_2 bei 298 K beobachtet. Dieses Verhalten läßt auf den Reaktionsweg des unimolekularen Zerfalls des gebildeten C_2H_2OH -Adduktes schließen. Die temperaturabhängigen Messungen der Reaktion von C_2H_4 mit OH von Tully⁵⁹ zeigen analoges Reaktionsverhalten. Die in dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante $k_{18} = 500 \text{ s}^{-1}$ stimmt nicht mit der von Smith et al.¹⁰⁵ aus thermochemischen Daten für Hochtemperatur-Messungen abgeschätzten Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Zerfalls ($k_{18} = 2,1 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ für 298 K extrapoliert) überein. Eine genauere Bestimmung ist durch Messung der Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion möglich. Die Abschätzung der Aktivierungsenergie des unimolekularen Zerfalls mit einem angenommenen A-Faktor von $1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ergibt $E_{akt} = (53 \pm 6) \text{ kJ/mol}$, wobei diese Fehlergrenzen der Unsicherheit des A-Faktors um jeweils eine Größenordnung entsprechen. Mit der von Perry et al.³¹ gemessenen Aktivierungsenergie von $(1,4 \pm 1,7) \text{ kJ/mol}$ für die Additionsreaktion (Reaktion 17) ergibt sich nach :

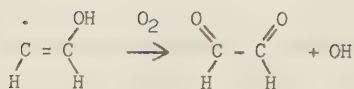
$$\Delta H^R = E_{akt}(\text{unimolekular}) - E_{akt}(\text{bimolekular}) + RT$$

eine Bindungsdissoziationsenthalpie ΔH^R von ca. $(54 \pm 8) \text{ kJ/mol}$ für die OH-Acetylenbindung. Dieser Wert steht nicht in Übereinstimmung mit dem von Smith et al.¹⁰⁵ aus thermodynamischen Daten ermittelten $(149 \pm 21) \text{ kJ/mol}$, vergleicht sich aber gut mit der Bindungsdissoziationsenthalpie für das OH-Benzoladdukt¹¹¹ $(69,2 \pm 5,2) \text{ kJ/mol}$ und für das OH-Anilinaddukt¹¹¹ $(70 \pm 23) \text{ kJ/mol}$.

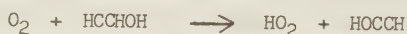
Die beiden in dem zur Auswertung verwendeten Reaktionsmodell (Abschnitt 5.5.1. und 5.5.2.) eingesetzten Reaktionen von O_2 mit dem C_2H_2OH -Addukt (Reaktion 20 mit Bildung von OH und Reaktion 21 ohne Bildung von OH) stellen keine Elementarreaktionen dar. Schmidt et al.^{14,104} zeigen durch LIF-Nachweis des Vinyloxiradikals und des Glyoxals, daß mehrere Reaktionswege ablaufen, ein indirekter Weg über die Bildung von Vinyloxi



und ein direkter Weg vom Addukt zur Bildung von Glyoxal



Lorenz et al.¹¹² bestimmen durch LIF-Nachweis des Vinyloxiradikals die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Vinyloxiradikals mit O_2 zu $(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Hochdruckgrenzwert), wobei allerdings nur eine OH-Ausbeute von ca. 40 % beobachtet wird¹¹³. Das Vinyloxiradikal sollte demnach in einer weiteren Reaktion mit O_2 ohne Bildung von OH reagieren können. Für die Reaktion des $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ -Adduktes mit O_2 ohne OH-Bildung schlagen Perry et al.³¹ eine Reaktion gemäß:



vor. Die in dieser Arbeit bestimmte Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von O_2 mit $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$, $k_{20} + k_{21} = 8,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ist um einen Faktor 32 größer als der Wert von Lorenz et al.¹¹² für die Reaktion des Vinyloxiradikals mit O_2 . Das bedeutet, daß der Hauptreaktionsweg nicht über die Umlagerung des $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ -Adduktes verläuft, sondern durch direkte Reaktion von O_2 mit dem Addukt.

7. Zusammenfassung

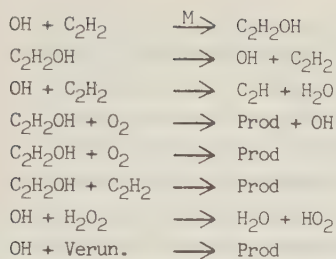
Zur Untersuchung der Reaktionen von OH-Radikalen unter atmosphärischen Bedingungen wird in dieser Arbeit zur Erzeugung der OH-Radikale die Excimerlaser-Photolyse von H_2O oder H_2O_2 und zum Nachweis die Langwegabsorption von schmalbandiger UV-cw-Laserstrahlung angewandt. Durch Ausnutzung der speziellen Eigenschaften der Nachweismethode und des Photolyselichtes wird eine Apparatur entwickelt und aufgebaut, die eine extrem hohe, zeitaufgelöste Empfindlichkeit des OH-Nachweises besitzt und folgende charakteristische Eigenschaften zeigt :

- OH-Bildung durch Excimerphotolyse von H_2O oder H_2O_2 bei 193 nm oder 248 nm vermeidet Photolyse des Reaktanden durch geeignete Wahl der Wellenlänge. Durch die Kollinearität der Photolysestrahlung werden im Reaktionvolumen OH-Radikale homogen verteilt erzeugt. Es wird bei langsam strömendem Reaktanden gemessen. OH-Anfangskonzentration max. $1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.
- Dosierung des Reaktionsgemisches mittels eines thermostatisierten Dosiersystems aus Glas erlaubt genaue und reproduzierbare Konzentrationseinstellung von fest, flüssig oder gasförmig vorliegenden Reaktanden.
- OH-Nachweis durch Langwegabsorption (252 m Absorptionsweglänge) von frequenzverdoppeltem Farstofflaserlicht bei 308 nm ermöglicht aufgrund der Durchstimmbarkeit der Absorptionswellenlänge und der Schmalbandigkeit (1 MHz bei 308 nm) eine extrem hohe Empfindlichkeit auch bei Atmosphärendruck Luft oder Stickstoff.
- Detektion des Absorptionssignals mit Photodioden durch Differenzmessung. OH-Nachweisgrenze in 1 atm Luft $1,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ bei einer Anstiegszeit von 40 μs und Mittelung über 50 Abklingkurven. Der Konzentrationsverlauf kann über 2 - 3 Größenordnungen verfolgt werden.
- Niedrige OH-Konzentrationen schließen den Reaktionsablauf störende Radikal-Radikal-Reaktionen im beobachteten Zeitbereich (max. 1 s) aus.
- Variation des Gesamtdruckes von 7 - 1480 mbar ermöglicht die Untersuchung der Druckabhängigkeit von OH-Reaktionen über mehr als zwei Größenordnungen.
- Meßwertaufnahme und Auswertung ist rechnergesteuert. Dadurch wird eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit erreicht. Auswertung durch Gauß'sche Ausgleichsrechnung.

Es werden Geschwindigkeitskonstanten ($k \pm 3\sigma$) von OH-Radikalen mit folgenden Reaktanden bestimmt :

Wasserstoff	$(6,61 \pm 0,24) * 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $(300 \pm 1)\text{K}$ in N_2 und Luft
Wasserstoffperoxid	$(1,79 \pm 0,15) * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $(299 \pm 1)\text{K}$ in 10 - 1480 mbar N_2 und 26 - 1024 mbar Luft
Benzol	$(9,7 \pm 0,5) * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $(298 \pm 1)\text{K}$ in 1024 mbar Luft
Kohlenmonoxid	$(2,16 \pm 0,18) * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $(299 \pm 2)\text{K}$ in 1 atm N_2 Druckabhängigkeit in N_2 $(1,62 \pm 0,2) * 10^{-13} * (1 + 3,36 * 10^{-4} / \text{mbar } \text{N}_2) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ $(2,59 \pm 0,2) * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $(299 \pm 2)\text{K}$ in 1 atm Luft Druckabhängigkeit in Luft $(1,63 \pm 0,2) * 10^{-13} * (1 + 6,02 * 10^{-4} / \text{mbar Luft}) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Acetylen	$(8,2 \pm 0,5) * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei $(299 \pm 2)\text{K}$ in 1 atm N_2 Druckabhängigkeit mit Niederdruckgrenzwert $k_0 = 5 * 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ und dem Hochdruckgrenzwert $k_{\infty} = 9 * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Die Nichtexponentialität der OH-Abklingkurven in Abwesenheit und bei Zusatz von O_2 wird mit einem vorgeschlagenen Reaktionsmodell erklärt und quantitativ ausgewertet. Es ergeben sich bei $T = (299 \pm 2)\text{K}$ und einem Gesamtdruck von 61 mbar folgende Geschwindigkeitskonstanten mit geschätzten Fehlergrenzen:



$$\begin{array}{ll}
 k_{17} = (6,09 \pm 0,62) * 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
 k_{18} = (500 \pm 100) \text{ s}^{-1} \\
 k_{19} = (1,3 \pm 0,4) * 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
 k_{20} = (7 \pm 2) * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
 k_{21} = (1,2 \pm 0,4) * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
 k_{22} = (2,5 \pm 1,0) * 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
 k_7 = (1,79 \pm 0,15) * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\
 k_{23} = (5 \pm 5) \text{ s}^{-1}
 \end{array}$$

8. • Literaturverzeichnis

1. M.J. McEwan und L.F. Phillips, "Chemistry of the Atmosphere", E. Arnold, New York (1974)
2. E.D. Goldberg, Hrsg., "Atmospheric Chemistry", Dahlem Konferenzen, Springer Verlag, Berlin (1982)
3. D.L. Baulch, D.D. Drysdale, J. Duxbury and S. Grant, "Evaluated Data for High Temperature Reactions", Vol 3, Butterworths, London (1976)
4. C. Zetzsch, in: "International Workshop on Test Methods and Assessment Procedures for the Determination of the Photochemical Degradation Behaviour of Chemical Substances, Berlin 2. - 4.12. 1980", 149, Hrsg. W. Funcke, J. König, W. Stöber, A.W. Klein, F. Schmidt-Bleek, Münster/Berlin, FhG/UBA (1981)
5. J.A. Logan, M.J. Prather, S.C. Wolfsy und M.B. McElroy, Phil. Trans. Roy. Soc. London 290, 187 (1978)
6. F. Korte, "Ökologische Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1980)
7. H.W. Biermann, C. Zetzsch und F. Stuhl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 633 (1978)
8. R.A. Cox, R.G. Derwent und P.M. Holt, Faraday Trans. I 72, 2031 (1976)
9. W.H. Chan, W.M. Uselman, J.G. Calvert und J.H. Shaw, Chem. Phys. Let. 45(2), 240 (1977)
10. R. Butler, I.J. Solomon und A. Snelson, Chem. Phys. Let. 54(1), 19 (1978)
11. R. Overend und G. Paraskevopoulos, Chem. Phys. Let. 49(1), 109 (1977)
12. B.K.T. Sie, R. Simonaitis und J. Heicklen, Int. J. Chem. Kin. 8, 85 (1976)
13. R.A. Perry, R. Atkinson und J.N. Pitts, Jr., J. Chem. Phys. 67(12), 5577 (1977)
14. V. Schmidt, Gui-Yhu Zhu, K.H. Becker und E.H. Fink, Bull. Soc. Chim. Belg. 92, 623 (1983)
15. R. Atkinson, R.A. Perry und J.N. Pitts, Jr., Chem. Phys. Let. 44(2), 204 (1976)
16. J.W.M. Smith und R. Zellner, J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 69, 1617 (1973)

17. A. Hofzumahaus und F. Stuhl, Ruhr Universität Bochum, private Mitteilung, Bochum (1983), wird veröffentlicht in Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
18. N.R. Greiner, J. Chem. Phys. 46, 2795 (1967)
19. H. Niki, P.D. Maker, C.M. Savage und L.P. Breitenbach, private Mitteilung (1983), wird veröffentlicht in J. Phys. Chem.
20. G. Paraskevopoulos und R.S. Irwin, J. Chem. Phys. 80, 259 (1984)
21. G. Porter, 4th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 248 (1953)
22. W.E. Wilson und A.A. Westenberg, 11th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 1143 (1967)
23. J.N. Bradley und R.E. Tse, Trans. Farad. Soc. 65, 2685 (1969)
24. J.E. Breen und G.P. Glass, Int. J. Chem. Kin. 3, 145 (1970)
25. I.W.M. Smith und R. Zellner, J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 69, 1617 (1973)
26. A. Pastrana und R.W. Carr, Jr., Int. J. Chem. Kin. 6, 587 (1974)
27. D.D. Davis, S. Fischer, R. Schiff, R.T. Watson und W.J. Bollinger, Chem. Phys. 63, 1707 (1975)
28. R.A. Perry, R. Atkinson und J.N. Pitts, Jr., J. Chem. Phys. 67, 5577 (1977)
29. J. Vandooren und P.J. vanTiggelen, 16th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, 1133 (1977)
30. J.V. Michael, D.P. Nava, W.A. Payne und J.L. Stief, J. Chem. Phys. 73, 6108 (1980)
31. R.A. Perry und D. Williamson, Chem. Phys. Let. 93, 331 (1982)
32. W. Kleen und R. Müller, "Laser", Springer Verlag, Berlin (1969)
33. M.J. Weber, Hrsg., "CRC Handbook of Laser Science and Technology", Vol II, CRC Press, Boca Raton (1982)
34. Spectra Physics, "Model 171 Ion Laser, Introduction Manual", Spectra Physics, Darmstadt (1981)
35. W. Demtröder, "Laser Spectroscopy", Springer Verlag, Berlin (1981)
36. A. Goldmann und J.R. Gillis, J. Quant. Spectros. Radiat. Trans. 25, 111 (1981)
37. G.H. Dieke und H.M. Crosswhite, J. Quant. Spectros. Radiat. Trans. 2, 97 (1962)
38. J.U. White, J. Opt. Soc. Am. 32, 285 (1942)
39. J.U. White, J. Opt. Soc. Am. 66, 411 (1976)
40. W.R. Watkins, App. Optics 15, 16 (1976)
41. D.R. Herriott, H. Kogelnik und R. Kompfner, App. Optics 3, 523 (1964)

42. D.R. Herriott und H.J. Schulte, App. Optics 4, 883 (1965)
43. J. Brochard und P. Cahuzac, J. Phys. B 9, 2027 (1976)
44. J. Brochard und P. Cahuzac, J. Optics (Paris) 8, 207 (1977)
45. J. Altmann, R. Baumgart und C. Weitkamp, App. Optics 6, 995 (1981)
46. J. Altmann, Dissertation, Universität Hamburg (1980)
47. A. Gerrard und J.M. Burch, "Introduction to Matrix Methods in Optics", Wiley, London (1975)
48. Herrn V. Horstmeier, Universität Bochum, sei an dieser Stelle für die Entwicklung und den Aufbau der Verstärkerschaltung gedankt.
49. R.W. Engstrom, "Photomultiplier Handbook", RCA Corporation, Lancaster (1980)
50. A. Wahner und C. Zetzsch, J. Phys. Chem. 87, 4945 (1983)
51. Herrn P. Schüller, Universität Bochum, sei an dieser Stelle für die gaschromatographische Analyse gedankt.
52. R.C. Wilhoit und B.J. Zwolinsky, "Hanbook of Vapor Pressure and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds", API 44-TRC, Publications in Science and Engineering (1971)
53. P. Griguere und P. Geoffrion, Can. J. Res. 27, 168 (1949)
54. Peroxid Chemie, "Wasserstoffperoxid, Physikalisch-chemische Eigenschaften", Peroxid Chemie GmbH, Höllriegelskreuth bei München (1983)
55. H. Okabe, "Photochemistry of Small Molecules", Wiley, New York (1978)
56. H.K. Haak, Dissertation, Universität Bochum (1982)
57. K. Lorenz und R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 629 (1983)
58. J. Hägele, K. Lorenz, D. Rhäsa und R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 1023 (1983)
59. F.P. Tully, Chem. Phys. Let. 96, 148 (1983)
60. D.L. Baulch, R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, J. Troe und R.T. Watson, J. Phys. Chem. Ref. Data 11(2), 327 (1982)
61. D.L. Baulch, R.a. Cox, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr, J. Troe und R.T. Watson, J. Phys. Chem. Ref. Data 9(2), 295 (1980)
62. W.M. Jackson, J.B. Halpern und C.S. Lin, Chem. Phys. Let. 55, 254 (1978)
63. K.H. Welge und F. Stuhl, J. Chem. Phys. 46, 2440 (1967)
64. B.A. Thompson, P. Hartek und R.R. Reeves, J. Geophys. Res. 68, 6431 (1963)
65. M. Suto und L.C. Lee, Chem. Phys. Let. 98, 152 (1983)

66. R. Bersohn, G. Ondrey, S. Kanfer, P. Breuer und S. Young,
J. Photochem. 17, 257 (1981)
67. C.L. Lin, N.K. Rohagti und W.B. DeMore, Geophys. Res. Let. 5, 113
(1978)
68. A.C.G. Mitchell und M.W. Zemansky, "Resonance Radiation and Excited
Atoms", Cambridge University Press, Cambridge (1971)
69. W.L. Dimpfl und J.L. Kinsey, J. Quant. Spec. Radiat. Trans. 21, 233
(1979)
70. K.R. German, J. Chem. Phys. 62, 2584 (1975)
71. I.L. Chidsey und D.R. Crosley, J. Quant. Spec. Radiat. Trans. 23,
187 (1980)
72. D.K. Killinger, C.C. Wang und M. Hanabusa, Phys. Rev. A 13, 2145
(1976)
73. G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules", VanNostrand, New York
(1950)
74. R. Englemann, Jr., J. Quant. Spec. Trans. 9, 391 (1969)
75. D.M. Bakalyar, J.V. Jones und C.C. Wang, App. Optics 21, 2901
(1982)
76. P.R. Bevington, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical
Sciences", McGraw Hill, New York (1969)
77. M. Rinke, Diplomarbeit, Universität Bochum (1976)
78. I.W.M. Smith und R. Zellner, J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 70,
1045 (1974)
79. R. Atkinson, D.A. Hansen und J.N. Pitts, Jr., J. Chem. Phys. 63,
1703 (1975)
80. A.R. Ravishankara, J.M. Nicovich, R.L. Thompson und F.P. Tully, Jr.,
Phys. Chem. 85, 2498 (1981)
81. F. Stuhl und H. Niki, J. Chem. Phys. 57, 3671 (1972)
82. A.A. Westenberg und N. Defaas, J. Chem. Phys. 58, 4061 (1973)
83. H.W. Biermann, Dissertation, Ruhr Universität Bochum (1978)
84. H. Hofzumahaus, Diplomarbeit, Ruhr Universität Bochum (1981)
85. N.R. Greiner, J. Phys. Chem. 72, 406 (1968)
86. W. Hack, K. Hoyer mann und H.Gg. Wagner, Int. J. Chem. Kinet.
Symp. I, 329 (1975)
87. G. Harris und J.N. Pitts, Jr., J. Chem. Phys. 70, 2581 (1979)
88. L.F. Keyser, J. Phys. Chem. 84, 1659 (1980)
89. U.C. Sridharan, B. Reimann und F. Kaufmann, J. Chem. Phys. 73, 1286
(1980)

90. D. Davis, W.J. Bollinger und S. Fischer, *J. Phys. Chem.* 79, 293 (1975)
91. F.P. Tully, A.R. Ravishankara, R.L. Thompson, R.C. Shah, N.M. Kreutter und P.H. Wine, "14th Informal Conference on Photochemistry", Newport Beach, California (1980)
92. M. Rinke und C. Zetzsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 55 (1984)
93. F.P. Tully, A.R. Ravishankara, R.L. Thompson, J.M. Nicovich und P.H. Wine, *J. Phys. Chem.* 85, 2262 (1981)
94. D.A. Hansen, R. Atkinson und J.N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.* 79, 1763 (1975)
95. R.A. Perry, R. Atkinson und J.N. Pitts, *J. Phys. Chem.* 81, 296 (1977)
96. E. Urbanik, Diplomarbeit, Universität Bochum (1982)
97. F. Witte und C. Zetzsch, private Mitteilung, Bochum (1983)
98. R.A. Cox, R.G. Derwent und M.R. Williams, *Environ. Sci. Technol.* 14, 57 (1980)
99. R. Bruckmann, in: "Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Proceedings of the Second European Symposium held in Varese, Italy, 29.9. - 1.10. 1981", 336, Hrsg. B. Versino und H. Ott, Reidel Publ., Dordrecht (1983)
100. F. Haag und W. Klöpffer, private Mitteilung, Battelle Institut, Frankfurt (1983)
101. I. Barnes, V. Bastian, K.H. Becker, E.H. Fink und F. Zabel, *Atmos. Environ.* 16, 545 (1982)
102. I.W.M. Smith, *Chem. Phys. Lett.* 49, 112 (1977)
103. Herrn A. Hofzumahaus, Universität Bochum, sei an dieser Stelle für die Testberechnungen herzlich gedankt.
104. V. Schmidt, Gesamthochschule Wuppertal, private Mitteilung (1983)
105. G.P. Smith, P.W. Fairchild und D.R. Crosley, private Mitteilung, erscheint in *J. Chem. Phys.* (1984)
106. A.A. Frost und R.G. Pearson, "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim (1973)
107. J. Troe, *J. Chem. Phys.* 66, 4758 (1977)
108. J. Troe, *J. Phys. Chem.* 83, 114 (1979)
109. A. Eglinton und McCrae., *Adv. Org. Chem.* 4, 225 (1963) und J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure", McGraw-Hill, Tokyo (1977)

110. F. Westley, "Table of Recommended Rate Constants for Chemical Reactions Occuring in Combustion", Natl. Bur. Stand., Interim Report 79-1941 (1979)
111. F. Witte, Diplomarbeit, Universität Bochum (1983)
112. K. Lorenz, D. Rhäsa und R. Zellner, in: "Third European Symposium, Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Varese, Italy, 10.4.-12.4 1984", 223 (1984)
113. R. Zellner, Universität Göttingen, private Mitteilung (1984)
114. Herrn F. Rohrer, Universität Bochum, sei an dieser Stelle für die Unterstützung bei dem Erstellen der IEEE-Bus-Programmroutinen gedankt

9. Anhang

9.A1. Matrizen der Spiegelanordnung

Ausgehend von der die Spiegelanordnung für einen Durchgang des Strahles beschreibenden Matrize $\underline{A}_1$ (Gleichung 1, Abschnitt 2.3.1.), kann die Strahlänge nach n Durchgängen mit $\underline{A}_n$ berechnet werden.

$$\underline{A}_n = \underline{A}_1^n \quad \text{Gl. A1.1}$$

Dazu wird eine Matrixdiagonalisierung und Transformation durchgeführt⁴⁷:

$$\underline{A}_1 = \underline{F} \cdot \underline{D} \cdot \underline{F}^{-1} \quad \text{Gl. A1.2.}$$

wobei $\underline{D}$ der Diagonalmatrix, bestehend aus den Eigenwerten und $\underline{F}$ der Transformationsmatrix, bestehend aus den Eigenvektoren, entspricht. Da

$$\underline{A}_n = \underline{A}_1^n = \underline{F} \cdot \underline{D}^n \cdot \underline{F}^{-1} \quad \text{Gl. A1.3.}$$

gilt, kann $\underline{A}_n$ bestimmt werden. Für $\underline{D}$ ergibt sich :

$$\underline{D} = \begin{pmatrix} e^{+i\beta} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. A1.4.}$$

wobei $\cos \beta = 1 - d/2f$

Gl. A1.5.

mit $0 \leq \beta \leq \pi$ gilt.

Nach Berechnung von $\underline{F}$ und Umformen ergibt sich :

$$\underline{A}_n = \frac{1}{\sin \beta} \begin{pmatrix} \sin n\beta - \sin (n-1)\beta & d \sin n\beta \\ -(\sin n\beta) / f & (1-d/f) \sin n\beta - \sin (n-1)\beta \end{pmatrix} \quad \text{Gl. A1.6.}$$

Im folgenden wird gezeigt, daß bei bestimmten Abständen d Resonanzbedin-

gungen erfüllt sind, d.h., daß der einfallende Strahl und der ausfallende Strahl nach N Durchgängen den gleichen Auftreffpunkt und, würde er reflektiert, die gleiche Steigung haben. Für diese Anforderungen muß die Matrix $\underline{A}_N$ zur Einheitsmatrix $\underline{I}$ werden. Die Anzahl der Durchläufe N muß geradzahlig sein. Aufgrund von Gleichung A1.3. und Gleichung A1.4. ergibt sich die Bedingung nach Umformen zu :

$$\sin N\beta = 0 \quad \text{Gl. A1.7.}$$

$$\cos N\beta = 1 \quad \text{Gl. A1.8.}$$

Die Gleichungen A1.7. und A1.8. können nur erfüllt werden, wenn $N\beta$ ein geradzahliges Vielfaches k von π ist.

$$N\beta = k\pi \quad \text{Gl. A1.9.}$$

Mit der Bedingung von Gleichung A1.5. folgt: $\pi/3 \leq \beta \leq \pi/2$. Bei dem kürzesten Abstand $d=f$ folgt $\beta=\pi/3$, und mit dem kleinsten $k=2$ folgt $N=6$. Bei Vergrößerung des Abstandes ergibt sich unter der Bedingung, daß sich auch β ständig vergrößert, folgende Zuordnung:

k	2	4	6	8	
N	6	10	14	18	

Diese Beziehung kann durch

$$N = 2k + 2 \quad \text{Gl. A1.10.}$$

wiedergegeben werden. Zusammen mit Gleichung A1.9. erhält man

$$\beta = (N-2) \cdot \pi / 2N \quad \text{Gl. A1.11.}$$

und schließlich mittels Gleichung A1.5. den Ausdruck für die Abstände d , bei denen die Matrix $\underline{A}_N$ zur Einheitsmatrix wird, und damit der ausfallende Strahl denselben Auftreffpunkt und, würde er reflektiert, dieselbe Steigung wie der einfallende Strahl hat.

$$d = 2f (1 - \cos (N-2) \cdot \pi / 2N) \quad \text{Gl. 4}$$

$$N = 6, 10, 14, 18, \dots$$

Tabelle A1.1. zeigt die zu den Durchlaufzahlen N gehörigen Spiegelabstände d (mit Gleichung 4 berechnet) und Weglänge L (mit Gleichung 8 Abschnitt 2.3.1. berechnet). Die gesamte Absorptionsweglänge setzt sich aus der Weglänge L und dem zweifachen Weg vom Loch im Spiegel O bis zum Fenster der Reaktionszelle ($2L^* = 52 \text{ mm}$) zusammen.

Tabelle A1.1.: Durchlaufzahlen, Spiegelabstände und Weglängen in der Langwegabsorptionszelle.

Durch-	Spiegel-	Weglänge *	Durch-	Spiegel-	Weglänge *
laufzahl	abstand		laufzahl	abstand	
N	d/mm	L/ m	N	d/mm	L/ m
6	500,00	3,009	114	972,45	111,109
10	690,98	6,927	118	973,38	115,118
14	777,48	10,910	122	974,25	119,127
18	826,35	14,908	126	975,07	123,136
22	857,69	18,912	130	975,84	127,145
26	879,46	22,918	134	976,56	131,154
30	895,47	26,925	138	977,24	135,163
34	907,73	30,933	142	977,88	139,172
38	917,42	34,941	146	978,48	143,181
42	925,27	38,949	150	979,06	147,190
46	931,76	42,958	154	979,60	151,199
50	937,21	46,966	158	980,12	155,208
54	941,86	50,975	162	980,61	159,217
58	945,86	54,984	166	981,08	163,226
62	949,35	58,993	170	981,52	167,235
66	952,42	63,002	174	981,95	171,244
70	955,14	67,011	178	982,35	175,253
74	957,56	71,020	182	982,74	179,262
78	959,73	75,028	186	983,11	183,271
82	961,70	79,037	190	983,47	187,280
86	963,48	83,046	194	983,81	191,289
90	965,10	87,055	198	984,13	195,298
94	966,59	91,064	202	984,45	199,307
98	967,95	95,073	206	984,75	203,316
102	969,20	99,082	210	985,04	207,325
106	970,37	103,091	214	985,32	211,334
110	971,44	107,100	218	985,59	215,343

Fortsetzung von Tabelle A1.1.:

Durch- laufzahl	Spiegel- abstand	Weglänge *
N	d/mm	L/ m
222	985,85	219,352
226	986,10	223,361
230	986,34	227,370
234	986,57	231,379
238	986,80	235,389
242	987,02	239,398
246	987,23	243,407
250	987,43	247,416
254	987,63	251,425
258	987,82	255,433
262	988,01	259,443
266	988,19	263,452
270	988,36	267,461
274	988,53	271,470
4	1000,00	4,000

* die Absorptionsweglänge ist aufgrund des Weges zwischen Spiegel und Fenster 52 mm länger als die Weglänge L

9.A2. Differenzverstärkerschaltung

Mit der in Abbildung A2.1. angegebenen Strom-Spannungswandlerschaltung mit Verstärkung der Spannungsdifferenz der beiden Photodioden wird diese photovoltaische Betriebsart realisiert. Der FET-Eingang des Operationsverstärkers (OPA 102BM, Burr Brown) stellt eine virtuelle Masse dar. Der von der Photodiode gelieferte Strom fließt jeweils über den Rückkopplungswiderstand R_f , indem die Ausgangsspannung sich entsprechend einstellt: $U_a = -R_f \cdot I_d$. Durch die FET-Eingänge des Operationsverstärkers wird U_a nicht verfälscht. Die Bandbreite wird durch die Kapazität C_f parallel zu R_f bestimmt. Der Regelwiderstand R_1 erlaubt, bei jedem einzelnen Stromspannungswandler den Offset abzugleichen. Die Differenz beider Spannungssignale wird durch Gleichstromkopplung an einen dritten Operationsverstärker (OPA 102BM, Burr Brown) 10-fach verstärkt. Um eine optimale Gleichtaktunterdrückung zu erhalten, werden die Rückkopplungswiderstände mit R_2 auf besser als 0,05 % abgeglichen. Jeweils eine Photodiode mit Stromspannungswandler befindet sich in einem HF-Gehäuse, um Leitungskapazitäten möglichst klein zu halten und elektronische Störungen zu unterdrücken.

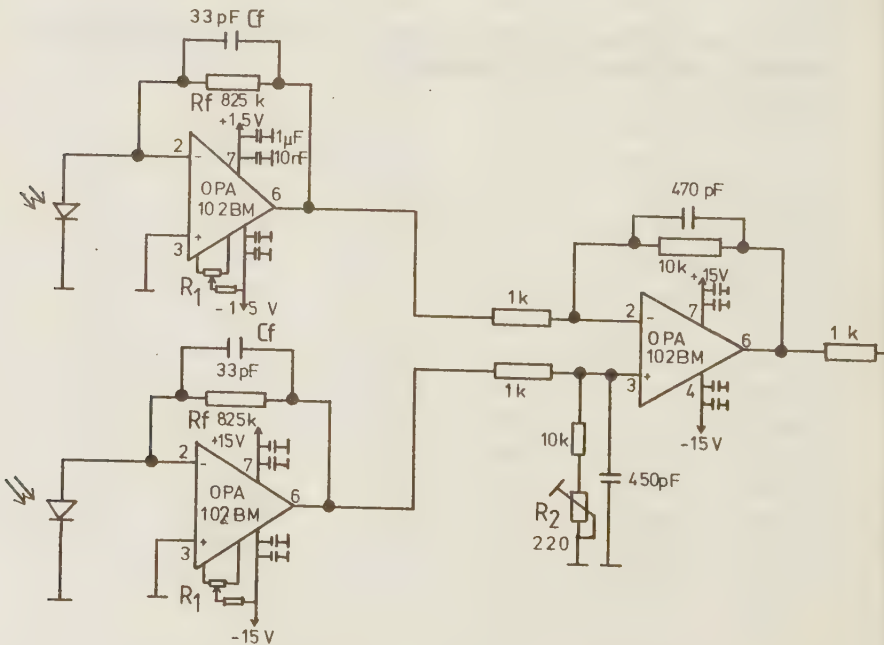


Abb.A2.1.:Schaltbild der Vorverstärker der Photodioden mit Differenzverstärker.

9.A3. Berechnung der Reaktandenkonzentration

Bei Verwendung von Massen-Durchflußmessern zur Bestimmung des Standardvolumenflusses eines Gases berechnen sich die einzelnen Reaktandenkonzentrationen als Partialdrücke P_n gemäß :

Partialdruck eines flüssig oder fest im Sättiger vorliegenden Reaktanden im Reaktionsgefäß:

$$P_n = (P_G * V_n / ((P_A/SP_n) - 1)) / N \quad \text{Gl. A3.1.}$$

Partialdruck eines im Dosiersystem gasförmig zugesetzten Reaktanden im Reaktionsgefäß:

$$P_n = P_G * V_n / N \quad \text{Gl. A3.2.}$$

mit

$$N = \sum_{i=1}^k V_i + \sum_{l=1}^m V_l / ((P_A/SP_l) - 1) \quad \text{Gl. A3.3.}$$

P_A : Außendruck oder der Druck im Dosiersystem, bei dem gesättigt wird

P_G : Druck im Reaktionsgefäß

V_{index} : Standardvolumenstrom des Gases, welches zugesetzt wird, oder bei Messungen mit flüssigen oder festen Reaktanden : Standardvolumenstrom des Gases, welches gesättigt wird

SP_{index} : Sättigungsdampfdruck des flüssigen oder festen Reaktanden

Die erste Summe in Gleichung A3.3. umfaßt alle vorhandenen Volumenströme der zugesetzten Gase. Die zweite Summe nur die Volumenströme der zugesetzten Gase, die im Sättiger mit dem Dampfdruck der flüssigen oder festen Reaktanden gesättigt werden.

Die Herleitung dieser Gleichung ist ausführlich bei Rinke⁷⁷ beschrieben. Das in Abschnitt 9.A4. wiedergegebenen Programm (Unterprogramm "Konz") benutzt die Gleichungen A3.1. bis A3.3. zur Partialdruckberechnung. Eine Fehlerrechnung zeigt, daß der größte Fehler durch Sättigungsdampfdruckfehler entsteht. Man erhält einen Gesamtfehler von max. 10% für den berechneten Reaktandenpartialdruck in der Meßzelle.

9.A4. Programm zur Meßwerterfassung und Auswertung

Das im folgenden wiedergegebene Programm ist in der Programmiersprache FORTRAN IV (Version 2.5) für den DEC-Rechner LSI 11/2 unter dem Betriebssystem RT11 / V4.0 mit zusätzlicher Verwendung der IEEE-Bus Software (DEC, IBS Version 1.1) und der Plot-Software PL120 (ISI) mit der R120SE (ISI) Raster-Graphik für DEC LA-120 Terminal lauffähig¹¹⁴. Es besteht aus dem Hauptprogramm "Steuer" und den Unterprogrammen :

"Phiein", zur Datenübernahme vom Oszillographen;
 "Phiaus", zur Datenübergabe zum Oszillographen;
 "Ploplo", zum Erzeugen von graphischem Ausdruck;
 "Einles", zum Einlesen der Messungen von Diskette;
 "Ausgeb", zum Ausgeben der Messungen zur Diskette;
 "Speein", zum Einlese der Standardparameter von Diskette;
 "Speaus", zum Ausgeben der Standardparameter zur Diskette;
 "Konz" , zum Berechnen der Reaktandenpartialdrücke;
 "Ausdru", zum Ausdrucken der Meßergebnisse;
 "Parein", zur Eingabe der Standardparameter;
 "Überec", zur Berechnung der 100% Normierung;
 "Berech", zur Berechnung der Abklingkurve nach Gleichung 30;
 "Testbe", zur Berechnung der Testfunktionen;
 "Linreg", zur linearen Regression gemäß Gleichung 31;
 "Samaus", zum Ausdruck der Meßergebnisse einer Versuchsreihe.

.TYPE STEUER.FOR

```

      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAR(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      REAL MAXFLO(6),GTNAM(6,2),ANTRAD(3),RADNAM(3),GANAM(10),
1  ANTRFA(3),REANAM(3),TEGREA,GREANA(5),KPHIL,NPHIL(10),
2  ABDIO(2),DUDIO(2),NADIO(10),ABSKOE,DULI(2),LINAM(5)
      INTEGER INVNR(6)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLREA,NRRAD,TYL RAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,N DURCH,
2  NRLLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIABLE/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
      LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3  WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
3  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLREA,NRRAD,TYL RAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,N DURCH,NRLLI,
4  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      COMMON /SPECIE/ MAXFLO,GTNAM,INVNR,GANAM,ANTRAD,RADNAM,
1  ANTRFA,REANAM,TEGREA,GREANA,KPHIL,NPHIL,ABDIO,DUDIO,NADIO,
3  ABSKOE,DULI,LINAM
      INTEGER IBEFEHL(30),KZAEHL
401  TITLE(1)='STAR'
      IBEFEHL(1)=1
      IBEFEHL(2)=3
      IBEFEHL(3)=0
      GOTO 298
1000  FORMAT(30I4)
299  LFORMAT(' * ','$')
299  WRITE(5,2000)
      READ(5,1000)IBEFEHL
      KZAEHL=0
      KZAEHL=KZAEHL+1
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.0)GOTO 299
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.1)GOTO 500
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.2)GOTO 600
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.3)GOTO 700
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.4)GOTO 800
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.5)GOTO 900
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.6)GOTO 910
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.9)GOTO 990
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.7)GOTO 991
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.8)GOTO 992
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.10)GOTO 993
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.11)GOTO 994
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.12)GOTO 995
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.13)GOTO 996
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.14)GOTO 997
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.15)GOTO 998
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.16)GOTO 999
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.17)GOTO 901
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.18)GOTO 902
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.19)GOTO 903
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.20)GOTO 904
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.21)GOTO 912
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.22)GOTO 911
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.23)GOTO 913
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.24)GOTO 914
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.77)GOTO 905
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.66)GOTO 906
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.67)GOTO 907
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.88)GOTO 908
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.68)GOTO 909
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.69)GOTO 915
      IF (IBEFEHL(KZAEHL).EQ.70)GOTO 916

```

```

      *F(KZAEHL-30) 300,300,299
800  CALL EINLESE
      GOTO 300
800  CALL AUSGEBE
      GOTO 300
700  CALL SPFEIN
      GOTO 300
800  CALL SPEAUS
      GOTO 300
900  CALL PHIEIN
      GOTO 300
110  CALL PLOPLO
      GOTO 300
791  CALL KONZ
      GOTO 300
902  CALL AUSDRU
      GOTO 300
993  CALL PHIAUS
      GOTO 300
998  CALL PAREIN
      DUMMY(3)=0
      GOTO 300
995  DUMMY(5)=1
      CALL AUSDRU
      CALL KONZ
      DUMMY(5)=0
      GOTO 300
997  CALL UBEREC
      GOTO 300
907  DUMMY(2)=0
      DUMMY(7)=0
      GOTO 1
999  CALL TESTBE
      GOTO 300
995  DUMMY(2)=-1
      DUMMY(7)=0
      GOTO 1
901  DUMMY(1)=2
      CALL PLOPLO
      DUMMY(1)=0
      GOTO 300
902  DUMMY(6)=1
      CALL PHIEIN
      DUMMY(6)=0
      GOTO 300
903  DUMMY(7)=1
      GOTO 1
904  UEND=0
      CALL UBEREC
      GOTO 300
912  CALL SAMAS
      GOTO 300
911  DUMMY(1)=2
      DUMMY(10)=1
      CALL PLOPLO
      DUMMY(1)=0
      DUMMY(10)=0
      GOTO 300
913  DUMMY(7)=2
      GOTO 1
914  DUMMY(7)=3
      GOTO 1
1    I1=0.
      I2=0.
      SI1=0.
      SI2=0.
      TI=0.
      ST1=0.
      T2=0.
      ST2=0.
      R1=0.
      R2=0.

```

```

CALL BERECH
DUMMY(7)=0
DUMMY(2)=0
GOTO 300
905 DUMMY(3)=9
      IREFEHL(1)=11
      IREFEHL(2)=7
      IREFEHL(3)=18
      IREFEHL(4)=10
      IREFEHL(5)=2
      IREFEHL(6)=0
      GOTO 298
906 IREFEHL(1)=20
      IREFEHL(2)=19
      IREFEHL(3)=12
      IREFEHL(4)=2
      IREFEHL(5)=17
      IREFEHL(6)=9
      IREFEHL(7)=0
      ANF3=0
      FNDE3=255-INT(PRDEL*25.5)
      GOTO 298
907 DUMMY(3)=2
      IREFEHL(1)=11
      IREFEHL(2)=13
      IREFEHL(3)=19
      IREFEHL(4)=12
      IREFEHL(5)=2
      IREFEHL(6)=17
      IREFEHL(7)=9
      IREFEHL(8)=0
      GOTO 298
908 DUMMY(3)=9
      IREFEHL(1)=11
      IREFEHL(2)=3
      IREFEHL(3)=4
      IREFEHL(4)=7
      IREFEHL(5)=18
      IREFEHL(6)=10
      IREFEHL(7)=2
      IREFEHL(8)=0
      GOTO 298
909 DUMMY(3)=2
      IREFEHL(1)=11
      IREFEHL(2)=13
      IREFEHL(3)=14
      IREFEHL(4)=12
      IREFEHL(5)=2
      IREFEHL(6)=17
      IREFEHL(7)=9
      IREFEHL(8)=0
      GOTO 298
915 IREFEHL(1)=20
      IREFEHL(2)=23
      IREFEHL(3)=12
      IREFEHL(4)=2
      IREFEHL(5)=17
      IREFEHL(6)=9
      IREFEHL(7)=0
      ANF3=0
      FNDE3=255-INT(PRDEL*25.5)
      GOTO 298
916 IREFEHL(1)=20
      IREFEHL(2)=24
      IREFEHL(3)=12
      IREFEHL(4)=2
      IREFEHL(5)=22
      IREFEHL(6)=9
      IREFEHL(7)=0
      ANF3=0
      FNDE3=255-INT(PRDEL*25.5)
      GOTO 298

```

```

750  TITLE(1)='STAR'
      CALL AUSGEBE
      END

```

```

TYPE PHIEIN.FOR

```

```

      SUBROUTINE PHIEIN
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WARS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,FNDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
1  LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3  WARS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
3  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
4  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      INTEGER IY
      REAL MES(10)
      INTEGER*4 J1
      BYTE RKSSAG(7),MESSAN(2),MESSIG(24)
      DATA RKSSAG/27,'O','R','K','O','O',3/
      AFLAG=0
      DO 81 I=1,256
      DAT(I)=0
81  CONTINUE
      KSCHU=0
82  CALL IBGET(5)
83  IF (IBSRQF().EQ.-1)GOTO 111
      ICHAR=ITTINK()
      IF (ICHAR,GT.0)GOTO 99
      GOTO 83
111  CALL ISEND(RKSSAG,7,5)
113  CALL IBUNL
      IF (IBSRQF().EQ.-1)GOTO10
99  TYPE1003
1003  FORMAT(' ***: ',5)
      ACCEPT 1004,NSPRU
1004  FORMAT(I2)
      GOTO (100,101,102,103,104,105,106,107),NSPRU+1
      GOTO99
100  CALL IBIFC
      GOTO99
101  CALL IBDCI
      GOTO99
102  CALL IBGTL
      GOTO99
103  CALL IBGET
      GOTO 99
104  ISTAT=IBSTS(5)
      TYPE 1005,ISTAT
1005  FORMAT(I4)
      GOTO99
105  GOTO82
106  CALL IBRECV(MESSAN(1),1,5)
      TYPE *,MESSAN(1)
      GOTO 99
10  CALL IBTERN(3)
      NZAE=0
      ISTAT=IBSTS(5)
11  CALL IBRECV(MESSAN,2,5)
      ISTAT=IBSTS(5)
      MESSIG(NZAE+1)=MESSAN(1)
      MESSIG(NZAE+2)=MESSAN(2)
      NZAE=NZAE+2
      IF(NZAE.EQ.24)GOTO 22

```

```

22      GOTO 11
      NZAE=1
21      CALL IBRECQ(MESSAN,2,5)
      ISTAT=IBSTS(5)
      IF(MESSAN(1).LT.64)GOTO 16
      MESSAN(1)=MESSAN(1)-7
10      IF(MESSAN(2).LT.64)GOTO 17
      MESSAN(2)=MESSAN(2)-7
17      IY=(MESSAN(1)-48)*16+(MESSAN(2)-48)
      IF(IY.LT.128)GOTO 18
      IY=IY-128
      GOTO 15
18      IY=IY+128
15      DAT(NZAE)=DAT(NZAE)+IY
      NZAE=NZAE+1
      IF(NZAE.GT.256)GOTO 20
      GOTO 21
20      CALL IBUNT
      KSCHU=KSCHU+1
      IF(KSCHU.LT.NSCHU)GOTO 82
107     NSCHU=KSCHU
      TYPE *,NSCHU
      CALL IBOTL
      IF(DUMMY(6).EQ.0)GOTO 108
      DO 120 I=3,6
      MES(I-2)=MESSIG(I)-48.
      MES(I+2)=MESSIG(I+12)-48.
120     CONTINUE
      IF(MES(1).EQ.0.)MES(1)=-1.
      VOLT=.2*(MES(3)/10.+MES(4)/100.)*10.**((-1)*MES(1)*MES(2))
      IF(MES(5).EQ.0.)MES(5)=-1.
      TIME=(MES(7)/10.+MES(8)/100.)*10.**((-1)*MES(5)*MES(6))
      MES(9)=MESSIG(23)-48.
      MES(10)=MESSIG(24)-48.
      PRDEL=MES(9)*10.+MES(10)*1.
      IF(TIME.GE..0005)PRDEL=PRDEL+.138
108     CALL DATE(DATUM)
      CALL GTIM(J1)
      CALL TIMASC(J1,ZEIT)
      RETURN
      END

. TYPE PHIAUS.FOR
      SUBROUTINE PHIAUS
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
2  LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3  WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
4  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      INTEGER DATN
      BYTE HILD(3),MESSIG(36)
      DATA MESSIG/'R','K','3','1','2','3','2','0','3','2','2','3,
1'1','2','3','2','0','3','4','2','3','1','2','3','2','0','3','F','0','3,
2'0','0','3','0','1','3/
      HILD(3)=3
      CALL IBSEND(MESSIG,36,5)
      DO 80 J=1,256
      IF(DUMMY(4).EQ.0) DATN=INT(DAT(I)/NSCHU+.5)
      IF(DUMMY(4).EQ.1).AND.(AFLAG.EQ.1) DATN=INT(YDATLN(I)
1'1604.5)

```

```

      IF (DATEN,LE,0) DATEN=0
      IF (DATEN,GT,127) GOTO 400
      DATEN=DATEN+128
      GOTO 500
400   DATEN=DATEN-128
500   CONTINUE
      HILO(1)=INT(DATEN/16.)+48
      HILO(2)=DATEN-(HILO(1)-48)*16+48
      IF (HILO(1),LT,58) GOTO 200
      HILO(1)=HILO(1)+7
200   IF (HILO(2),LT,58) GOTO 300
      HILO(2)=HILO(2)+7
300   CONTINUE
      CALL IBSEND(HILO,3,5)
80    CONTINUE
90    CONTINUE
      CALL IBUNL
      CALL IBGTL
      RETURN
      END

```

.TYPE PLOPLO.FOR

```

SUBROUTINE PLOPLO
  REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
  1PZELL,
  1 TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
  2 IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
  3 SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
  1YDATLN(256)
  INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
  1 GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
  2 NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
  COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
  1 LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
  2 WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
  3 ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
  4 TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
  1 ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
  REAL X(256),Y(256),XMIN,XMAX,DX,YMIN,YMAX,DY,U(2),V(2)
  XMIN=ANF3
  XMAX=ENDE3
  WRITE(5,30)
30    FORMAT('1')
  IF (DUMMI(10),EQ,1) GOTO 224
  IF (DUMMI(1),EQ,0) GOTO 5
  IF (DUMMI(1),EQ,1) GOTO 7
  IF (DUMMI(1),EQ,2) GOTO 8
  GOTO 200
8     DO 16 I=1,256
      X(I)=(I-1.)*TIME/25.5-TIME*PRDEL
      IF (YDATLN(I),LE,1-E-6) GOTO 12
      Y(I)=YDATLN(I)/OHANF
      GOTO 16
12    Y(I)=I1
16    CONTINUE
300   XMIN=(ANF3-1)*TIME/25.5
      XMAX=(ENDE3-1)*TIME/25.5
      GOTO 25
7     YMAX=0.
      XMAX=0.
      DO 15 I=1,DUMMI(8)
      X(I)=YDATLN(2*I)
      Y(I)=YDATLN(I*2-1)
      IF (X(I),GT,XMAX) XMAX=X(I)
      IF (Y(I),GT,YMAX) YMAX=Y(I)
15    CONTINUE
      XMIN=0.
      YMIN=0.
      XMAX=XMAX+XMAX/20.
      YMAX=YMAX+YMAX/20.

```

```

DX=YMAX/28.
DY=YMAX/24.
GOTO 60
5 DO 10 I=1,256
  Y(I)=DAT(I)
  X(I)=T-1.
10 CONTINUE
25 YMAX=0.
  YMIN=1.E30
  DO 20 I=ANF3+INT(PRDEL*25.5),ENDE3+INT(PRDEL*25.5)
    IF(YMAX.LE.Y(I))YMAX=Y(I)
    IF(YMIN.GE.Y(I))YMIN=Y(I)
20 CONTINUE
  IF(DUMMY(1).EQ.2)GOTO 70
  YMIN=INT(YMIN)
  YMAX=INT(YMAX)
  DX=(XMAX-XMIN+1)/28.
  DY=(YMAX-YMIN)/24.
  GOTO 60
70 YMIN=INT(ALOG10(YMIN))
  YMAX=INT(ALOG10(YMAX)+1.)
  DX=(XMAX-XMIN)/28.
  DY=(YMAX-YMIN)/24.
60 WRITE(5,1000)DATUM,ZEIT,TITLE
1000 FORMAT(' ',T50,3A4,T75,3A4,T90,10A4)
  CALL ASSIGN(1,'KB:PLOT.VEC/C')
  CALL FRAME(33.5,27.9,1,4,0.,0.,1.)
  CALL PLOT(2.,2.,-3)
  IF(DUMMY(1).EQ.1)GOTO 100
  IF(DUMMY(1).EQ.2)GOTO 40
  CALL AXIS(0.,0., 'PKTNUMMER',-9,28.,0.,XMIN-1.,DX)
  CALL AXIS(0.,0., 'INTENSITAET',11,24.,90.,YMIN,DY)
  CALL LINE(X,Y,INT(XMAX-XMIN+1.),1,-1,3,INT(XMIN),INT(XMIN),
1XMIN-1,DX,YMIN,DY)
  GOTO 50
40 CALL AXIS(0.,0., 'ZEIT /SEC ',-11,28.,0.,XMIN,DX)
  CALL LBAXS(0.,0., 'COHJ ',8,24.,90.,YMIN,DY)
  CALL LGLIN(X,Y,INT(ENDE3-ANF3+1.),1,-1,3,1,INT(PRDEL*25.5)+ANF3,
1ANF3+INT(PRDEL*25.5),
1XMIN,DX,YMIN,DY)
  U(1)=XMIN
  V(1)=I1*EXP(-XMIN*T1)
  DO 111 I=1,255
    XMXI=XMAX-((I-1)*TIME/25.5)
    V(2)=I1*EXP(-XMXI*T1)
    IF((ALOG10(V(2)).LE.YMAX).AND.(ALOG10(V(2)).GE.YMIN)) GOTO 112
111 CONTINUE
112 U(2)=XMXI
  CALL LGLIN(U,V,2,1,0,3,1,1,1,XMIN,DX,YMIN,DY)
  IF((I2.EQ.0.).OR.(T2.EQ.0.).OR.(DUMMY(10).EQ.2))GOTO 50
  U(1)=XMIN
  V(1)=I2*EXP(-XMIN*T2)
  DO 222 I=1,255
    XMXI=XMAX-((I-1)*TIME/25.5)
    V(2)=I2*EXP(-XMXI*T2)
    IF((ALOG10(V(2)).LE.YMAX).AND.(ALOG10(V(2)).GE.YMIN))GOTO 223
222 CONTINUE
223 U(2)=XMXI
  CALL LGLIN(U,V,2,1,0,3,1,1,1,XMIN,DX,YMIN,DY)
  GOTO 50
224 DUMMY(10)=2
  DO 225 I=1,256
    X(I)=(I-1.)*TIME/25.5-TIME*PRDEL
    Y(I)=YDATLN(I)/OHANF-I2*EXP(-X(I)*T2)
    IF(Y(I)*OHANF.LE.1.E-6)Y(I)=I1
225 CONTINUE
  GOTO 300
100 CALL AXIS(0.,0., 'X-ACHSE',-7,28.,0.,XMIN,DX)
  CALL AXIS(0.,0., 'Y-ACHSE',7,24.,90.,YMIN,DY)
  CALL LINE(X,Y,DUMMY(8),1,-1,3,1,1,XMIN,DX,YMIN,DY)
  IF(DUMMY(9).GE.0)GOTO 50
  U(1)=XMIN

```

```

      U(1)=DUMMI(10)+DUMMI(9)*U(1)
      DO 101 I=50,1,-1
      U(2)=XMAX-XMAX/I+XMAX/50.
      V(2)=DUMMI(10)+DUMMI(9)*U(2)
      IF((V(2).LE.YMAX).AND.(V(2).GE.YMIN)) GOTO 102
101  CONTINUE
102  CALL LINE(U,V,2,1,0,3,1,1,XMIN,DX,YMIN,DY)
      GOTO 50
50   DUMMY(10)=0
      CALL PLOTND
      CALL CLOSE(1)
200  CONTINUE
      RETURN
      END

```

.TYPE EIN.FOR

```

      SUBROUTINE EINLESE
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1   TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2   IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3   SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1   GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2   NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1   DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
2   LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3   WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4   ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
5   TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
6   ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      OPEN FILE(3)
      FILE(1)=TITLE(1)
      FILE(2)=' ,DAT'
      FILE(3)=' /C '
      CALL ASSIGN(1,FILE)
      READ(1,1000)TITLE,DATUM,ZEIT
1000  FORMAT(16A4)
      READ(1,2000)TYLAB,STRVOL,PAUS,TRAUM,PZELL,TRAD,TREA,
1   VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,
2   IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,
3   OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4   UNT,SUNT,DUMMI
2000  FORMAT(8E14.7)
      READ(1,3000)ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,
1   TYLN,GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,
3   DIODE,NDURCH,NRLI,ACDC,AFLAG,DUMMY,DAT
3000  FORMAT(16I7)
      CALL CLOSE(1)
      RETURN
      END

```

.TYPE AUS.FOR

```

      SUBROUTINE AUSGEB
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1   TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2   IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3   SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1   GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2   NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1   DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
2   LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3   WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,

```

```

3  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
4  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
   REAL FILE(3)
   FILE(1)=TITLE(1)
   FILE(2)=' ,DAT'
   FILE(3)=' /C '
   CALL ASSIGN(1,FILE)
   WRITE(1,1000)TITLE,DATUM,ZEIT
1000  FORMAT(X,16A4)
   WRITE(1,2000)TYLAB,STRVOL,PAUS,TRAUM,PZELL,TRAD,TREA,
1  VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,
2  IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,
3  OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4  UNT,SUNT,DUMMI
2000  FORMAT(X,8E14.7)
   WRITE(1,3000)ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,
1  TYLNR,GAS,NRREA,TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,
3  DIODE,NDURCH,NRLI,ACDC,AFLAG,DUMMI,DAT
3000  FORMAT(X,16I7)
   CALL CLOSE(1)
   RETURN
   END

TYPE SPEEIN.FOR
SUBROUTINE SPEEIN
  REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
  REAL MAXFLO(6),GTNAM(6,2),ANTRAD(3),RADNAM(3),GANAM(10),
1  ANTREA(3),REANAM(3),TEGREA,GREANA(5),KPHIL,NPHIL(10),
2  ABDIO(2),DUDIO(2),NADIO(10),ABSKOE,DULI(2),LINAM(5)
  INTEGER INVNR(6)
  INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMI(21)
  COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
2  LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3  WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
4  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
  COMMON /SPEZIE/ MAXFLO,GTNAM,INVNR,GANAM,ANTRAD,RADNAM,
1  ANTREA,REANAM,TEGREA,GREANA,KPHIL,NPHIL,ABDIO,DUDIO,NADIO,
3  ABSKOE,DULI,LINAM
  REAL ZWSP1,ZWSP2(3),ZWSP3(5),ZWSP4(10),ZWSP5(2),ZWSP6(2),ZWSP7(3)
  INTEGER IZWSP,TN
  TYPE *,SPEEIN
  CALL ASSIGN(1,'SPEZ.DAT/C')
  READ(1,1000)N
1000  FORMAT(I2)
  IF(N.EQ.0)GOTO400
  DO 100 I=1,N
  READ(1,2000)ZWSP1,ZWSP5,IZWSP
2000  FORMAT(E14.7,2A4,I7)
  DO 200 TN=1,6
  IF(I.NE.TYLN(TN))GOTO 300
  MAXFLOW(TN)=ZWSP1
  GTNAM(TN,1)=ZWSP5(1)
  GTNAM(TN,2)=ZWSP5(2)
  INVNR(TN)=IZWSP
300  CONTINUE
200  CONTINUE
100  CONTINUE
400  CONTINUE
3000  FOR:STAT(10A4)
  READ(1,1000)N

```

```

      IF (N.EQ.0)GOTO700
      DO 700 I=1,N
      READ(1,3000)ZWSP4
      IF(I.NE.GAS)GOTO500
      DO1 II=1,10
      GANAM(II)=ZWSP4(II)
1      CONTINUE
500    CONTINUE
600    CONTINUE
700    CONTINUE
      READ(1,1000)N
      IF(N.EQ.0)GOTO10
      DO 900 I=1,N
      READ(1,4000)ZWSP2,ZWSP7
4000   FORMAT(3E14.7,3A4)
      IF(I.NE.NRRAD)GOTO800
      DO2 II=1,3
      ANTRAD(II)=ZWSP2(II)
2      CONTINUE
      DO3 II=1,3
      RADNAM(II)=ZWSP7(II)
3      CONTINUE
800    CONTINUE
900    CONTINUE
10     CONTINUE
      READ(1,1000)N
      IF(N.EQ.0)GOTO20
      DO 30 I=1,N
      READ(1,4000)ZWSP2,ZWSP7
      IF(I.NE.NRREA)GOTO50
      DO4 II=1,3
      ANTREA(II)=ZWSP2(II)
      REANAM(II)=ZWSP7(II)
4      CONTINUE
50     CONTINUE
30     CONTINUE
20     CONTINUE
      READ(1,1000)N
      IF(N.EQ.0)GOTO60
      DO 70 I=1,N
      READ(1,80)ZWSP1,ZWSP3
80     FORMAT(E14.7,5A4)
      IF(I.NE.NRGRAD)GOTO90
      TEGREA=ZWSP1
      DO5 II=1,5
      GREANA(II)=ZWSP3(II)
5      CONTINUE
90     CONTINUE
70     CONTINUE
60     CONTINUE
      READ(1,1000)N
      IF(N.EQ.0)GOTO110
      DO 120 I=1,N
      READ(1,130)ZWSP1,ZWSP4
130    FORMAT(E14.7,10A4)
      IF(I.NE.PHIL)GOTO140
      KPHIL=ZWSP1
      DO6 II=1,10
      NPHIL(II)=ZWSP4(II)
6      CONTINUE
140    CONTINUE
120    CONTINUE
110    CONTINUE
      READ(1,1000)N
      IF(N.EQ.0)GOTO150
      DO 160 I=1,N
      READ(1,170)ZWSP5,ZWSP6,ZWSP4
170    FORMAT(2E14.7,2E14.7,10A4)
      IF(I.NE.DIODE)GOTO180
      DO 7 II=1,2
      ARDIO(II)=ZWSP5(II)
      DUDIO(II)=ZWSP6(II)

```

```

7      CONTINUE
      DO8 II=1,10
      NADIO(II)=ZWSP4(II)
8      CONTINUE
180    CONTINUE
160    CONTINUE
150    CONTINUE
      READ(1,1000)N
      IF(N.EQ.0)GOTO190
      DO 210 I=1,N
      READ(1,220)ZWSP1,ZWSP5,ZWSP3
220    FORMAT(3E14.7,5A4)
      IF(I.NE.NRLI)GOTO230
      ABSKOE=ZWSP1
      DO9 II=1,2
      DULI(II)=ZWSP5(II)
9      CONTINUE
      DO 11 II=1,5
      LINAM(II)=ZWSP3(II)
11     CONTINUE
230    CONTINUE
210    CONTINUE
190    CONTINUE
      CALL CLOSE(1)
      RETURN
      END

```

.TYPE SPEAUS.FOR

```

      SUBROUTINE SPEAUS
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1      TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2      IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3      SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      REAL MAXFLO(6),GTNAM(6,2),ANTRAD(3),RADNAM(3),GANAM(10),
1      ANTREA(3),REANAM(3),TEGREA,GREANA(5),KPHIL,NPHIL(10),
2      ABDIO(2),DUDIO(2),NADIO(10),ABSKOE,DULI(2),LINAM(5)
      INTEGER INVNR(6)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1      GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2      NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1      PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
2      LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3      WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4      ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
5      TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
6      ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      COMMON /SPEZIE/ MAXFLO,GTNAM,INVNR,GANAM,ANTRAD,RADNAM,
1      ANTREA,REANAM,TEGREA,GREANA,KPHIL,NPHIL,ABDIO,DUDIO,NADIO,
2      ABSKOE,DULI,LINAM
3      WRITE(5,6)DATUM,ZEIT
      FORMAT('1',T50,3A4,T75,3A4,/)
      WRITE(5,5)
5      FORMAT(' TYLNUMMER',T20,'INVNR',T30,'GASNAME TYL',T50,
1      'MAXHA. DURCHFLOUS')
      DO 100 I=1,6
      WRITE(5,10)TYLN(I),INVNR(I),GTNAM(I,1),GTNAM(I,2),MAXFLO(I)
10     FORMAT('3',I7,T20,I7,T30,2A4,T50,E14.7)
      IF(TYLRAD.EQ.1)WRITE(5,1000)
      IF(TYLRAD.EQ.1)WRITE(5,2000)
      IF(I.EQ.3)WRITE(5,3000)
      IF(I.EQ.4)WRITE(5,4000)
      IF(I.EQ.5)WRITE(5,5000)
      IF(I.EQ.6)WRITE(5,6000)
1000    FORMAT('1',3X,'REAKTANDENTYLAN')
2000    FORMAT('1',3X,'RADIKALBILDNER')
3000    FORMAT('1',3X,'INERTGASHAUPTSTR.')
4000    FORMAT('1',3X,'VERBUENNER FUER GASFOER.REAK.')
5000    FORMAT('1',3X,'GASREAKTAND')

```

```

0000  FORMAT('4',3X,'ZUMISCHUNG VERD.GASFOER,REAKTAND')
100  CONTINUE
      WRITE(5,20)GANAM
      FORMAT('0','NAME TRAEGERGAS :',X,10A4)
      WRITE(5,30)NRRAD,RADNAM,ANTRAD
30    FORMAT(X,'NRRAD :',I2,2X,'RADBILDNAME :',3A4,T50,'ANTOINEKONST.
1'    'T56','A :',E14,7,4X,'B :',E14,7,4X,'C :',E14,7)
      WRITE(5,40)NRREA,REANAM,ANTREA
40    FORMAT(X,'NRREA :',I2,2X,'REAKNAME :',3A4,T50,'ANTOINEKONST.
1'    'T56','A :',E14,7,4X,'B :',E14,7,4X,'C :',E14,7)
      WRITE(5,50)NRGRAD,GREANA,TEGREA
50    FORMAT(X,'NRGREA:',I2,2X,'GASREAKNAME :',5A4,T50,'ANTEIL
1DES REAKTANDEN :',E14,7)
      WRITE(5,60)PHIL,NPHIL,KPHIL
60    FORMAT(X,'NRPHIL:',I2,2X,'PHIL FINSTE :',10A4,T83,
1'    'KONSTANTE PHIL :',E14,7)
      WRITE(5,70)DIODE,NADIO,ABDIO,DUDIO
70    FORMAT(X,'NRDIO:',I2,2X,'DIODEN :',10A4,T81,'ARSCHLUSSW./
1KOHM :',2E14,7,/,T93,'DUMMI :',2E14,7)
      WRITE(5,80)NRLLI,LINAM,ABSKOE,DULI
80    FORMAT(X,'NRLLI :',I2,2X,'LINIENNAME :',5A4,T50,'ABSORPTIONSKOE.
1'    'T56','A :',E14,7,T93,'DUMMI :',2E14,7)
90    FORMAT(1)
      RETURN
      END

```

.TYPE KONZ,FOR

```

      SUBROUTINE KONZ
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRIEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,GRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      REAL MAXFLO(6),GTNAM(6,2),ANTRAD(3),RADNAM(3),GANAM(10),
1  ANTRFA(3),REANAM(3),TEGREA,GREANA(5),KPHIL,NPHIL(10),
2  ABDIO(2),DUDIO(2),NADIO(10),ABSKOE,DULI(2),LINAM(5)
      INTEGER INVNR(6)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLRFA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,GRAD,CREA,CGREA,
2  WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
3  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLRFA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLLI,
5  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMI,YDATLN
      COMMON SPECIE MAXFLO,GTNAM,INVNR,GANAM,ANTRAD,RADNAM,
1  ANTRFA,REANAM,TEGREA,GREANA,NPHIL,NPHIL,ABDIO,DUDIO,NADIO,
2  ABSKOE,DULI,LINAM
      IF (DUMMY(5).EQ.1)GOTO 100
      WRITE(5,95)
95    FORMAT('OINGABE SAETTTGER :',S)
      READ(5,96)
96    FORMAT(I5)
      IF(N.EQ.0)GOTO 300
      IF(N.LT.10)GOTO(10,11,20,30,40,50,60,70,80,90),N
      IF(N.LE.100)GOTO(10,11,20,30,40,50,60,70,80,90),N/10
      GOTO 9
10    WRITE(5,97)
97    FORMAT(' AUSSENDRUCK IN TORR :',S)
      READ(5,98)PAUS
98    FORMAT(F9,4)
      IF(N.GE.10)GOTO 100
11    WRITE(5,105)
105    FORMAT(' ZELLENDRUCK IN TORR :',S)
      READ(5,101)PTELL
101    IF(N.GE.10)GOTO 100
11    WRITE(5,110)PTELL

```

```

110  FORMAT(' TEMPERATUR RADSAETTIGER ',I2,' IN GRAD : ',%)
    READ(5,101)TRAD
    IF(N.GE.10)GOTO 100
30   WRITE(5,115)TYLREA
115  FORMAT(' TEMPERATUR REASAETTIGER ',I2,' IN GRAD : ',%)
    READ(5,101)TREA
    IF(N.GE.10)GOTO 100
40   WRITE(5,120)GANAM
120  FORMAT(' VOLUMENSTROM ',10A4,' IN % : ',%)
    READ(5,101)TYLAB(3)
    IF(N.GE.10)GOTO 100
50   WRITE(5,125)RADNAM
125  FORMAT(' VOLUMENSTROM ',3A4,' IN % : ',%)
    READ(5,101)TYLAB(TYLRAD)
    IF(N.GE.10)GOTO 100
60   WRITE(5,130)REANAM
130  FORMAT(' VOLUMENSTROM ',3A4,' IN % : ',%)
    READ(5,101)TYLAB(TYLRAD)
    IF(N.GE.10)GOTO 100
70   WRITE(5,135)
135  FORMAT(' VOLUMENSTROM VERDUENNER GASF. REAK. IN % : ',%)
    READ(5,101)TYLAB(4)
    IF(N.GE.10)GOTO 100
00   WRITE(5,140)GREANAM
140  FORMAT(' VOLUMENSTROM ',5A4,' IN % : ',%)
    READ(5,101)TYLAB(5)
    IF(N.GE.10)GOTO 100
70   WRITE(5,145)
145  FORMAT(' VOLUMENSTROM DER ZUMISCHUNG GASREA IN % : ',%)
    READ(5,101)TYLAB(6)
100  PSRAD=10.**(ANTRAD(1)-ANTRAD(2)/(TRAD+ANTRAD(3)))
    PSREA=10.**(ANTREA(1)-ANTREA(2)/(TREA+ANTREA(3)))
    PNENN=TYLAB(3)*MAXFLO(3)+TYLAB(TYLRAD)*MAXFLO(TYLRAD)
    1*(PSRAD/(PAUS-PSRAD))+
    2TYLAB(6)*MAXFLO(6)+TYLAB(TYLRAD)*MAXFLO(TYLRAD)+
    3TYLAB(TYLRAD)*MAXFLO(TYLRAD)
    CRAD=PZELL*TYLAB(TYLRAD)*MAXFLO(TYLRAD)*(PSRAD/(PAUS-PSRAD))/
    1PNENN
    CREA=PZELL*TYLAB(TYLRAD)*MAXFLO(TYLRAD)/
    1PNENN
    IF((TYLAB(4).EQ.0.).AND.(TYLAB(5).EQ.0.))GOTO 310
    CGREA=PZELL*TYLAB(6)*MAXFLO(6)*TEGREA*TYLAB(5)*MAXFLO(5)/
    1(TYLAB(4)*MAXFLO(4)+TYLAB(5)*MAXFLO(5))/PNENN
    GOTO 320
310  CGREA=0.
320  WRITE(5,1000)PAUS,TRAUM,RADNAM,PSRAD,TRAD,REANAM,PSREA,TREA,
    1GREANA,TEGREA
1000 FORMAT('0AUSSENDRUCK :',F8.3,' TORR   RAUMTEMP. :',F8.3,
    1' GRAD CELSIUS/' DAMPFDRUCK ',3A4,' :',F15.9,' TORR   BEI :',
    1F8.3,' GRAD CELSIUS/' DAMPFDRUCK ',3A4,' :',F15.9,' TORR   BEI'
    1' :',F8.3,' GRAD CELSIUS/' ANTEIL ',5A4,3X,F15.9/)
    WRITE(5,2000)
2000 FORMAT(' NR. ',T6,' TYLNR. ',T13,' MAXFLO ',T30,'
    1STOFFNAME ',T70,' TYLAB % ',T80,' KONZENTR. TORR')
    DO 3000 I=1,6
    4000 WRITE(5,4000)I,TYLN(I),MAXFLO(I)
    FORMAT(' ',I2,T7,I2,T13,E14.7)
    IF(TYLRAD.EQ.I)WRITE(5,5000)REANAM,TYLAB(I),CREA
    IF(TYLRAD.EQ.I)WRITE(5,5000)RADNAM,TYLAB(I),CRAD
    IF(I.EQ.3)WRITE(5,6000)GANAM,TYLAB(I),PZELL
    IF(I.EQ.4)WRITE(5,7000)TYLAB(I)
    IF(I.EQ.5)WRITE(5,8000)GREANA,TYLAB(I),CGREA
    IF(I.EQ.6)WRITE(5,9000)TYLAB(I)
    5000 FORMAT(' +',T3,3A4,T44,E14.7,T62,E14.7)
    6000 FORMAT(' +',T3,10A4,T44,E14.7,T62,E14.7)
    7000 FORMAT(' +',T3,'VERDUENNER FUER GASF. REAKT. ',T44,E14.7)
    8000 FORMAT(' +',T3,5A4,T44,E14.7,T62,E14.7)
    9000 FORMAT(' +',T3,'ZUMISCHUNG VERDUE. GASF. REAKT. ',T44,E14.7//)
    3000 CONTINUE
    IF(DUMMY(5).NE.1)GOTO9
    100 CONTINUE
    RETURN

```

END

```

      .TYPE AUSTRU.FOR
      SUBROUTINE AUSTRU
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
, LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3  WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
3  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
4  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      WRITE(5,10)TITLE,DATUM,ZEIT
10  FORMAT('1',T4,10A4,T50,3A4,T75,3A4)
      WRITE(5,20)LEXI,LPUMP,LDYE,LUV
20  FORMAT('0EXCL.LEIST./MW',T20,'AR-IOWENL.LEIST./MW'
1,T40,'DYELASERLEISTUNG/MW',T60,'UV-LEISTUNG/MW',T100,'F15.7,T20,
2F15.7,T40,F15.7,T60,F15.7)
      WRITE(5,30)ACDC,VOLT,TIME,PRDEL
30  FORMAT('0AC:1',T20,'V/DIV',T40,'SEC/DIV',T60,'PRDEL
1/DIV',T100,'I4,T20,F15.7,T40,F15.7,T60,F15.7)
      WRITE(5,40)ABSP,NDURCH,WABS,AFLAG
40  FORMAT('0SPIEGELABST./MM',T20,'ZAHL DER DURCHG.',T40,'ARSO
1RPTIONSWEG/MM',T60,'AUSWERT.:0=NEIN',T100,'F15.7,T20,I7,T40,F15.7,
2T60,I4)
      WRITE(5,50)IMESS,IVERGL,ABSORP
50  FORMAT('0INTENSTAE/VOLT',T20,'MESSSTRAHL',T40,'VERGLEICH
2SSSTRAHL',T60,'100% ABSORP.',T100,'T20,F15.7,T40,F15.7,T60,F15.7)
      WRITE(5,60)NSCHU,OHANF
60  FORMAT('0ZAHL DER AKKUMULATIONEN : ',I5,T60,'ABSOR.KOE,
1/CM3: ',E15.7)
      WRITE(5,70)ANF1,ENDE1,I1,SI1,T1,ST1,R1
70  FORMAT('0ANFANG/KANAL',T15,'ENDE/KANAL',T30,'I0/ [OH]/CM-3',
1T50,'+-3SIGMA',T70,'TAU/SEC-1',T90,'+-3SIGMA',T110,'REGRESSIONS
2KOE',T130,'I7,T15,I7,T30,E15.7,T50,E15.7,T70,F15.7,T90,F15.7,T110,
2F15.7)
80  FORMAT(' ',I7,T15,I7,T30,E15.7,T50,E15.7,T70,F15.7,T90,F15.7,
1T110,F15.7,' UNTERGRUND : ',T30,'/COUNTS',T50,'+-3SIGMA',T70,
1': [OH]-GRENZE',T90,' : % ABSORP.',
1/' ',I7,T15,I7,T30,F15.7,T50,F15.7,T70,E15.7,T90,F15.7)
      RETURN
      END

```

```

      .TYPE PAREIN.FOR
      SUBROUTINE PAREIN
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
, LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3  WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
3  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,

```

```

4  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLH
   INTEGER*4 J1
   ISPR=DUMMY(3)
   GOTO 21
1  WRITE(5,10)
10  FORMAT(' PAR#:',%)
   READ(5,20)ISPR
   FORMAT(I2)
20  IF ISPR.EQ.0 GOTO 1
   GOTO (30,120,220,250,270,310,340,375,400,430,460),ISPR
   GOTO 1
30  WRITE(5,40)
40  FORMAT('0 EINGABE DER TYLANPARAMETER :// NUMMER
100 1DES RADIKALBILDNERS :',%)
   READ (5,50)NRRAD
   FORMAT(I2)
   WRITE(5,60)
60  FORMAT(' NUMMER DES REAKTANDEN :',%)
   READ(5,50)NRREA
   WRITE(5,65)
65  FORMAT(' NUMMER DES INERTGASES :',%)
   READ(5,50)GAS
   WRITE(5,70)
70  FORMAT(' NUMMER DES GASFOERMIGEN REAKTANDEN :',%)
   READ(5,50)NRGRAD
   WRITE(5,80)
80  FORMAT(' RADDIKALBILDNER IN SAETTIGER 1 ODER 2 :',%)
   READ(5,50)TYLRAD
   WRITE(5,90)
90  FORMAT(' REAKTAND IN SAETTIGER 2 ODER 1 :',%)
   READ(5,50)TYLREA
   WRITE(5,100)
100  FORMAT(' TYLANNUNNERN VON 1. BIS 6. POSITION :',%)
   READ(5,110)TYLNR
   FORMAT(6I6)
   GOTO 1
120  WRITE(5,130)
130  FORMAT('0 EINGABE DER AUSWERTUNGSPARAMETER :// KANALNR.
1  ANFANG AUSWERTUNG 1 :',%)
   READ(5,140)ANF1
   FORMAT(I6)
140  WRITE(5,150)
150  FORMAT(' KANALNR. ENDE   AUSWERTUNG 1 :',%)
   READ(5,140)ENDE1
   WRITE(5,160)
160  FORMAT(' KANALNR. ANFANG AUSWERTUNG 2 :',%)
   READ(5,140)ANF2
   WRITE(5,170)
170  FORMAT(' KANALNR. ENDE   AUSWERTUNG 2 :',%)
   READ(5,140)ENDE2
   WRITE(5,180)
180  FORMAT(' KANALNR. ANFANG PLOT :',%)
   READ(5,140)ANF3
   WRITE(5,190)
190  FORMAT(' KANALNR. ENDE   PLOT :',%)
   READ(5,140)ENDE3
   WRITE(5,200)
200  FORMAT(' ANFANG UNTERGRUND :',%)
   READ(5,140)UANF
   WRITE(5,210)
210  FORMAT(' ENDE   UNTERGRUND :',%)
   READ(5,140)UEND
   GOTO 1
220  WRITE(5,230)
230  FORMAT('0 LASERLEISTUNGEN IN MJ ODER MW :// EXCIMER,A
1  RGONIO,DYE,UU :',%)
   READ(5,240)LEXI,LPUMP,LDYE,LUV
   FORMAT(4F14,8)
   GOTO 1
240  WRITE(5,260)
250  FORMAT('0 ZAHL DER AKKUMULATIONEN :',%)
260  READ(5,140)NSCHI

```

```

      GOTO 1
270   WRITE(5,280)
280   FORMAT('0 PHILLIPSEINSTELLUNGEN : '/' V/DIV, SEC/DIV,
1PRDEL /DIV :',%)
      READ(5,290)VOLT,TIME,PRDEL
290   FORMAT(3F15.8)
      WRITE(5,300)
300   FORMAT(' AC:0 ,DC:1 :',%)
      READ(5,140)ACDC
      GOTO 1
310   WRITE(5,320)
320   FORMAT('0 EINGABE PHILLIPSNUMMER, DIODENNUMMER :',%)
      READ(5,330)PHIL,DIODE
330   FORMAT(2I6)
      GOTO 1
340   WRITE(5,350)
350   FORMAT('0 LINIEN- UND ABSORPTIONSEINGABEN : '/' LINIENNU
1MMER :',%)
      READ(5,140)NRLI
      WRITE(5,360)
360   FORMAT(' ZAHL DER DURCHGAENGE, ABSTAND DER SPIEG
1EL/MM, ABSORPTIONSWEG/MM :',%)
      READ(5,370)NDURCH,ABSP,WABS
370   FORMAT(I6,2F15.8)
      GOTO 1
375   WRITE(5,380)
380   FORMAT(' INTENSITAET : MESSSTRAHL, VERGLEICHSTRAHL,
1 100% ABSORPTION /VOLT :',%)
      READ(5,390)IMESS,IVERGL,ABSORP
390   FORMAT(3F15.8)
      GOTO 1
400   WRITE(5,410)
410   FORMAT('0 VERSUCHSTITEL (1. - 4. DATEI, 5. - 40. ALLG. BEZ.);')
      READ(5,420)TITLE
420   FORMAT(10A4)
      CALL DATE(DATUM)
      CALL GTIM(J1)
      CALL TIMASC(J1,ZEIT)
      GOTO 1
430   WRITE(5,440)
440   FORMAT('0 RAUMTEMPERATUR :',%)
      READ(5,450)TRAUM
450   FORMAT(F15.8)
      GOTO 1
460   CONTINUE
      RETURN
      END

```

.TYPE UBEREK.FOR

```

      SUBROUTINE UBEREK
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLR,ANRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
3  LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
4  WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
3  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4  TYLR,ANRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
4  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      REAL SUMA,SUMB.
      SUMA=0.
      SUMB=0.
      IF(UEND.GT.1)GOTO 100
      UANF=1

```

```

      UEND=INT(PRDEL*25.)
100   DO 200 I=UANF,UEND
      SUMA=SUMA+DAT(I)
200   CONTINUE
      UNT=SUMA/(UEND-UANF+1.)
      DO 300 I=UANF,UEND
      SUMB=SUMB+(DAT(I)-UNT)**2
300   CONTINUE
      SUNT=3*SQRT(SUMB/(UEND-UANF))
      RETURN
      END

      .TYPE BERECH.FOR
      SUBROUTINE BERECH
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1   TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2   IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3   SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      REAL MAXFLO(6),GTNAM(6,2),ANTRAD(3),RADNAM(3),GANAM(10),
1   ANTEA(3),REANAM(3),TEGREA,GREANA(5),KPHIL,NPHIL(10),
2   ABDIO(2),DUDIO(2),NADIO(10),ABSKOE,DULI(2),LINAM(5)
      INTEGER INVNR(6)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1   GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2   NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1   DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
   LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3   WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4   ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
   TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
4   ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      COMMON /SPEZIE/ MAXFLO,GTNAM,INVNR,GANAM,ANTRAD,RADNAM,
1   ANTEA,REANAM,TEGREA,GREANA,KPHIL,NPHIL,ABDIO,DUDIO,NADIO,
3   ABSKOE,DULI,LINAM
      INTEGER DUM1,DUM2,DUM3,ANF00,ENDE00,SICHER
      REAL INULL,R11,YDAT(256),I00,SIO0,T00,ST00,R00
      DOUBLE PRECISION SUM,SUMX,SUMY,SUMXY,SUMX2,SUMY2,XI,YI,WEIGHT,
1DELTA,VARNCE
      DUM1=0
      DUM2=0
      DUM3=0
      SICHER=4
      INULL=ABSORP*25.5/VOLT*NSCHU
      OHANF=WABS*ABSKOE*DULI(1)/10.
      DUMMI(12)=ALOG(INULL/(SUNT+INULL))/OHANF
      DUMMI(11)=SUNT/INULL*100.
      DO 100 I=1,256
      YDATLN(I)=ALOG(INULL/(DAT(I)-UNT+INULL))
      YDAT(I)=YDATLN(I)
100   CONTINUE
217   IF((DUMMI(7).EQ.0).AND.(ENDE1.NE.0))GOTO 210
      IF(DUMMI(7).EQ.0)GOTO 212
      ANF00=ANF1
      ENDE00=255-INT(PRDEL*25.5)
      GOTO 102
210   ANF00=ANF1
      ENDE00=ENDE1
102   WEIGHT=1.
      R11=0.
      SUM=0.
      SUMX=0.
      SUMY=0.
      SUMX2=0.
      SUMY2=0.
      SUMXY=0.
      DO 200 I=INT(PRDEL*25.5+ANF00),ENDE00+INT(PRDEL*25.5)
      XI=(I-1)*TIME/25.5-TIME*PRDEL
      IF(YDAT(I).GT.0.)GOTO 10

```

```

      YI=0.
      GOTO 20
10     YI=ALOG(YDAT(I))
20     IF(DUMMY(2).EQ.-1)WEIGHT=YDAT(I)
      SUM=SUM+WEIGHT
      SUMX=SUMX+WEIGHT*XI
      SUMY=SUMY+WEIGHT*YI
      SUMX2=SUMX2+WEIGHT*XI*XI
      SUMY2=SUMY2+WEIGHT*YI*YI
      SUMXY=SUMXY+WEIGHT*XI*YI
      IF(1.LE.(SICHER+INT(PRDEL*25.5+ANF00)))GOTO 200
      DELTA=SUM*SUMX2-SUMX*SUMX
      R00=ABS((SUM*SUMXY-SUMX*SUMY)/DSQRT(DELTA*(SUM*SUMY2-SUMY*SUMY)))
      IF(R00.LT.R11)GOTO 200
      R11=R00
      ENDE11=I-INT(PRDEL*25.5)
200    CONTINUE
      IF(DUMMY(7).EQ.0)GOTO 103
      IF(DUM2.EQ.1)GOTO 103
      DUM2=1
      ENDE00=ENDE11
      GOTO 102
103    DUM2=0
      SICHER=4
      I00=(SUMX2*SUMY-SUMX*SUMXY)/DELTA
      T00=(SUMXY*SUM-SUMX*SUMY)/DELTA
      IF (DUMMY(2).NE.-1) GOTO 50
      VARNCE=1.
      GOTO 60
50     VARNCE=(SUMY2+I00*I00*SUM+T00*T00*SUMX2-2.*(I00*SUMY+T00*SUMXY
1-I00*T00*SUMX))/(ENDE00-ANF00+INT(PRDEL*.4)-1.)
60     SI00=DSQRT(DABS(VARNCE*SUMX2/DELTA))
      ST00=3*DSQRT(DABS(VARNCE*SUM/DELTA))
      T00=-T00
      I00=EXP(I00)/DHANF
      SI00=I00*SI00*3.
      IF(DUM1.EQ.1)GOTO 213
      ANF1=ANF00
      ENDE1=ENDE00
      I1=I00
      SI1=SI00
      T1=T00
      ST1=ST00
      R1=R00
      AFLAG=1
      IF(DUM3.EQ.1)GOTO 399
      IF(DUMMY(7).GT.1)GOTO 214
      IF(DUMMY(7).EQ.1)GOTO 400
210    IF(ENDE2.EQ.0)GOTO 400
215    ANF00=ANF2
      ENDE00=ENDE2
      DUM1=1
      SICHER=50
      GOTO 102
213    DUM1=0
      ANF2=ANF00
      ENDE2=ENDE00
      I2=I00
      SI2=SI00
      T2=T00
      ST2=ST00
      R2=R00
      AFLAG=2
      IF(ENDE1.EQ.0)GOTO 400
      IF(DUMMY(7).EQ.2)GOTO 400
      DO 216 I=1,256
216    CONTINUE
      DUM3=1
      GOTO 217
214    ENDE2=255-INT(PRDEL*25.5)
      ANF2=INT(ABS(((ALOG(I1/SI1)/T1)+TIME/25.5)/TIME*25.5))+2

```

```

      IF((ANF2+INT(PRDEL*25.5)).GT.200)GOTO 400
      GOTO 215
399  DUM3=0
      AFLAG=3
400  CONTINUE
      RETURN
      END

.TYPE TESTRE.FOR
      SUBROUTINE TESTRE
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      REAL MAXFLO(6),GTNAM(6,2),ANTRAD(3),RADNAM(3),GANAM(10),
1  ANTREA(3),REANAM(3),TEGREA,GREANA(5),KPHIL,NPHIL(10),
2  ABDIO(2),DUDIO(2),NADIO(10),ABSKOE,DULI(2),LINAM(5)
      INTEGER INVNR(6)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
      COMMON /VARIAS/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1  DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
2  LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3  WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4  ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
5  TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
6  ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
      COMMON /SPEZIE/ MAXFLO,GTNAM,INVNR,GANAM,ANTRAD,RADNAM,
1  ANTREA,REANAM,TEGREA,GREANA,KPHIL,NPHIL,ABDIO,DUDIO,NADIO,
2  ABSKOE,DULI,LINAM
      WRITE(5,1)
1  FORMAT(' T1/ SEC-1 :',%)
      READ(5,2)T1
2  FORMAT(F15.7)
      WRITE(5,3)
3  FORMAT(' I1/[OH] IN E14.7 :',%)
      READ(5,4)I1
4  FORMAT(E14.7)
      IF(PRDEL.EQ.0)GOTO 15
      DO 10 I=1,INT(PRDEL*25.5)
      DAT(I)=170*NSCHU
10  CONTINUE
15  DO 20 I=INT(PRDEL*25.5)+1,256
      XI=(I-1.)*TIME/25.5-TIME*PRDEL
      DAT(I)=INT((NSCHU*(ABSORP*25.5/VOLT)*EXP(-DULI(1)/10.*
1  ABSKOE*WABS*I1*(EXP(-T1*XI))))+170*NSCHU-
2  I(NSCHU*(ABSORP*25.5/VOLT)))
20  CONTINUE
      RETURN
      END

```

.TYPE LINREG.FOR

```

      SUBROUTINE LINREG
      REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1  TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2  IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3  SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
      REAL MAXFLO(6),GTNAM(6,2),ANTRAD(3),RADNAM(3),GANAM(10),
1  ANTREA(3),REANAM(3),TEGREA,GREANA(5),KPHIL,NPHIL(10),
2  ABDIO(2),DUDIO(2),NADIO(10),ABSKOE,DULI(2),LINAM(5)
      INTEGER INVNR(6)
      INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1  GAS,NRREA,TYLRAD,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2  NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)

```

```

COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1 DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
2 LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3 WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4 ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4 TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
COMMON /SPEZIE/ MAXFLO,GTNAM,INVNR,GANAM,ANTRAD,RADNAM,
1 ANTREA,REANAM,TEGREA,GREANA,KPHIL,NPHIL,ABDIO,DUDIO,NADIO,
3 ABSKOE,DULI,LINAM
REAL R00,B00,A00,SA00,SB00
DOUBLE PRECISION SUM,SUMX,SUMY,SUMXY,SUMX2,SUMY2,XI,YI,WEIGHT
1,DELTA,VARNCE
WEIGHT=1.
SUM=0.
SUMX=0.
SUMY=0.
SUMXY=0.
SUMX2=0.
SUMY2=0.
DO 100 I=1,2*DUMMY(8),2
XI=YDATLN(I+1)
YI=YDATLN(I)
SUM=SUM+WEIGHT
SUMX=SUMX+WEIGHT*XI
SUMY=SUMY+WEIGHT*YI
SUMX2=SUMX2+WEIGHT*XI*XI
SUMY2=SUMY2+WEIGHT*YI*YI
SUMXY=SUMXY+WEIGHT*XI*YI
100 CONTINUE
DELTA=SUM*SUMX2-SUMX*SUMY
R00=(SUM*SUMXY-SUMX*SUMY)/DSQRT(DELTA*(SUM*SUMY2-SUMY*SUMY))
A00=(SUMX2*SUMY-SUMX*SUMXY)/DELTA
B00=(SUMXY*SUM-SUMX*SUMY)/DELTA
VARNCE=1.
SA00=3*DSQRT(DABS(VARNCE*SUMX2/DELTA))
SB00=3*DSQRT(DABS(VARNCE*SUM/DELTA))
WRITE(5,10)A00,SA00,B00,SB00,R00
10 FORMAT(' A00=',E15.7,' 3SA00=',E15.7,' B00=',E15.7,' 3SB00=',
1E15.7,' R00=',F12.7,' Y=A00+B00*X')
DUMMI(10)=A00
DUMMI(9)=B00
RETURN
END

```

.TYPE SAMAUS,FOR

```

SUBROUTINE SAMAUS
REAL TITLE(10),DATUM(3),ZEIT(3),TYLAB(6),STRVOL(6),PAUS,TRAUM,
1PZELL,
1 TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,LPUMP,LDYE,LUV,
2 IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,WABS,OHANF,I1,I2,I3,
3 SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,UNT,SUNT,DUMMI(12),
1YDATLN(256)
REAL MAXFLO(6),GTNAM(6,2),ANTRAD(3),RADNAM(3),GANAM(10),
1 ANTREA(3),REANAM(3),TEGREA,GREANA(5),KPHIL,NPHIL(10),
2 ABDIO(2),DUDIO(2),NADIO(10),ABSKOE,DULI(2),LINAM(5)
INTEGER INVNR(6)
INTEGER ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UANF,UEND,TYLN(6),
1 GAS,NRREA,TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,
2 NRLI,ACDC,AFLAG,DAT(256),DUMMY(21)
COMMON /VARIAB/ TITLE,DATUM,ZEIT,TYLAB,STRVOL,TYLN,
1 DAT,PAUS,PZELL,TRAUM,TRAD,TREA,VOLT,TIME,PRDEL,ABSORP,ABSP,LEXI,
2 LPUMP,LDYE,LUV,IMESS,IVERGL,PSRAD,PSREA,CRAD,CREA,CGREA,
3 WABS,OHANF,I1,I2,I3,SI1,SI2,SI3,T1,T2,T3,ST1,ST2,ST3,R1,R2,R3,
4 ANF1,ANF2,ANF3,ENDE1,ENDE2,ENDE3,UNT,SUNT,UANF,UEND,GAS,NRREA,
4 TYLREA,NRRAD,TYLRAD,NRGRAD,NSCHU,PHIL,DIODE,NDURCH,NRLI,
ACDC,AFLAG,DUMMI,DUMMY,YDATLN
COMMON /SPEZIE/ MAXFLO,GTNAM,INVNR,GANAM,ANTRAD,RADNAM,
1 ANTREA,REANAM,TEGREA,GREANA,KPHIL,NPHIL,ABDIO,DUDIO,NADIO,
3 ABSKOE,DULI,LINAM

```

```

      INTEGER DUM1,DUM2,DUM3,DUM4
      REAL DANAM(50),AENDER
      DUM4=0
      WRITE(S,10)
10      FORMAT('1 WIEVIEL KURVEN SOLLN GEDRUCKT/GEPLOTTET WERDEN:',%)
      READ(S,20)DUMMY(8)
20      FORMAT(I3)
      WRITE(S,30)
30      FORMAT('0 NAME DER DATEIEN :')
      DO 1000 I=1,DUMMY(8)
      READ(S,40)DANAM(I)
40      FORMAT(1A4)
1000     CONTINUE
      WRITE(S,41)
41      FORMAT(' PLOT UND REGRESSPARAMATER :',%)
      READ(S,42)DUMMY(9)
      WRITE(S,43)
43      FORMAT(' KORREKTUREN, 1=JA :',%)
      READ(S,42)DUM4
      DUM1=DUMMY(8)
      DUM2=DUMMY(9)
42      FORMAT(I4)
      WRITE(S,50)
50      FORMAT('1 VERSUCHSERGEBNISSE : ',/)
      DO 2100 I=1,DUM1
      TITLE(1)=DANAM(I)
      CALL EINLES
      CALL SPEEIN
      WRITE(S,100)TITLE,DATUM,ZEIT,WABS,ABSORP,OHANF,NSCHU
1      PAUS,TRAUM
100     FORMAT('0',10A4,T42,3A4,3A4,' ABSWEG/MM:',F11.3,' 100XABS/U:',
1F7.3,' ABSKOE/CM3:',E12.5/' NSCU:',I5,' PAUS/TORR:',F6.1,
1' TRAUM/CI:',F5.1)
      WRITE(S,110)ANF1,ENDE1,I1,S11,T1,ST1,R1
      WRITE(S,120)ANF2,ENDE2,I2,S12,T2,ST2,R2,UANF,UEND,
1UNT,SUNT,DUMMI(12),DUMMI(11)
110     FORMAT(' ANF/KANAL',T15,' ENDE/KANAL',T30,' IO/ [OH]/
1CM3',T50,' +-3SIGMA',T70,' TAU/SEC-1',T90,' +-3SIGMA',T110,
1'REGRESSIONSKOE,'/' ' ,I7,T15,I7,T30,E12.4,T50,E12.4,T70,F9.2,
1T90,F9.2,T110,F15.7)
120     FORMAT(' ,I7,T15,I7,T30,E12.4,T50,E12.4,T70,F9.2,
1T90,F9.2,T110,F15.7/' UNTERGRUND :',T30,' /COUNTS',T50,
1'+-3SIGMA',T70,' : [OH]-GRENZE',T90,' : % ABSORP.'/' ' ,
1I7,T15,I7,T30,F11.3,T50,F11.3,T70,E12.4,T90,F12.4)
      WRITE(S,130)GANAM,PZELL,RADNAM,CRAD,REANAM,CREA,GREANAM,CGREA
130     FORMAT(' ,10A4,E11.4,3A4,E11.4,3A4,E11.4,3A4,E11.4)
      IF (DUM2.EQ.0)GOTO 2000
      IF (IABS(DUM2).GE.50)GOTO401
      IF (IABS(DUM2).GE.40)GOTO402
      IF (IABS(DUM2).GE.30)GOTO403
      IF (IABS(DUM2).GE.20)GOTO404
      IF (IABS(DUM2).GE.10)GOTO405
      IF (IABS(DUM2).GE.0)GOTO406
300     GOTO (2000,412,411,410,409,408,407),DUM3+1
401     DUM3=IABS(DUM2)-50
      YDATLN(2*I-1)=DUMMI(11)
      GOTO 300
402     DUM3=IABS(DUM2)-40
      YDATLN(2*I-1)=ALOG10(I2)
      GOTO 300
403     DUM3=IABS(DUM2)-30
      YDATLN(2*I-1)=T2
      GOTO 300
404     DUM3=IABS(DUM2)-20
      YDATLN(2*I-1)=ALOG10(I1)
      GOTO 300
405     DUM3=IABS(DUM2)-10
      YDATLN(2*I-1)=T1
      GOTO 300
406     DUM3=IABS(DUM2)
      YDATLN(2*I-1)=0.
      GOTO 300

```

```

407      YDATLN(2*I)=TRAUM
        GOTO 2000
408      YDATLN(2*I)=NSCHU*1,
        GOTO 2000
409      YDATLN(2*I)=PZELL
        GOTO 2000
410      YDATLN(2*I)=CRAD
        GOTO 2000
411      YDATLN(2*I)=CGREA
        GOTO 2000
412      YDATLN(2*I)=CREA
        GOTO 2000
2000     IF (MOD(I,6).EQ.0)WRITE(5,60)
60       FORMAT('1')
2100     CONTINUE
        DUMMY(8)=DUM1
        DUMMY(9)=DUM2
        WRITE(5,340)DUMMY(9)
340      FORMAT('1',T15,'X-WERTE',T40,'Y-WERTE',T70,'PL/RE-PARA.:',I4//)
        DO 350 I=1,2*DUMMY(8),2
        WRITE(5,360)YDATLN(I+1),YDATLN(I)
360      FORMAT(' ',T15,E12.4,T40,E12.4)
        IF (DUM4.NE.1)GOTO350
        READ(5,361)AENDER
361      FORMAT(A4)
        IF (AENDER.EQ.'Y')GOTO362
        IF (AENDER.EQ.'X')GOTO363
        IF (AENDER.EQ.'XY')GOTO364
        GOTO 350
362      READ(5,365)YDATLN(I)
        GOTO 350
365      FORMAT(E12.4)
363      READ(5,365)YDATLN(I+1)
        GOTO 350
364      READ(5,366)YDATLN(I+1),YDATLN(I)
366      FORMAT(2E12.4)
        GOTO 350
350     CONTINUE
        IF (DUMMY(9).LE.-1)CALL LINREG
        IF (DUMMY(9).EQ.0)GOTO 400
        DUMMY(1)=1
        CALL PLOPLO
        DUMMY(1)=0
400      DUMMY(8)=0
        DUMMY(9)=0
        RETURN
        END

```

Lebenslauf

22.4.1956	geboren in Solingen als Sohn der Eheleute Hildegard und Gerhard Wahner
1962 - 1966	Besuch der Volksschule Bökerhof in Solingen
1966 - 1974	Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums Schwertstraße in Solingen
6.6.1974	Reifeprüfung am Gymnasium Schwertstraße in Solingen
WS 1974/75	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
1.4.1975 - 31.3.1976	Ableistung des Grundwehrdienstes
13.5.1981	Abschluß der Diplomhauptprüfung
1.6.1981	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum bei Herrn Priv. Doz. Dr. C. Zetzsch

